MINERALOGIE.

Zusammenhänge zwischen Optik und Chemismus der Granate

in den Systemen Grossular-Melanit und Melanit-Titanmelanit.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde, genehmigt von

der Hohen Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Bonn.

Von

Marie-Therese Mackowsky

aus Koblenz.

Bonn 1938

Buchdruckerei Beyer & Hausknecht, K.-G., Bielefeld

Referent: Prof. Dr. Chudoba.

Korreferent: Prof. Dr. v. Stackelberg.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MEINEN ELTERN

UND DEM

ANDENKEN MEINES BRUDERS!

INHALTSÜBERSICHT:

		Seite
I.	Einleitung	1
	a) Bisherige Untersuchungsergebnisse	2
	b) Nomenklatur	6
II.	Experimentelle Untersuchungen an Melaniten und Titanmelaniten	9
	1. Chemische Arbeitsmethode	9
	2. Chemische Einzeluntersuchungen	10
	3. Zusammenfassung der Analysenergebnisse	21
	4. Optische Arbeitsmethoden	27
	5. Optische und röntgenografische Einzeluntersuchungen	29
III.	Die chemisch-optischen Beziehungen auf Grund der Meßergebnisse	41
	a) Chemisch-optische Beziehungen	43
	b) Beziehungen zwischen Brechungsexponent und Gitterkonstante	55
IV.	Zusammenfassung	63
V.	Schrifttumsverzeichnis	68

I. EINLEITUNG.

Betrachtet man die in den letzten Jahren erschienenen Arbeiten über die Granatgruppe, so fällt auf, daß die titanhaltigen Granate absolut im Mittelpunkt des Interesses stehen. Seitdem Whitney 1849 im Melanit von Magnet Cove zum ersten Mal „das Titan im Granat" bestimmte, ist man immer bestrebt gewesen, seine Rolle und Stellung in dem komplizierten Chemismus der Granatgruppe zu ermitteln. Ebenso versuchte man, den Einfluß des Titans auf die optischen Größen, wie Brechungsexponent und Gitterkonstante festzustellen.

Im folgenden Abschnitt (Ia) sind die bisherigen Untersuchungsergebnisse, welche sich auf den Chemismus der Granatgruppe beziehen, mit ihren theoretischen Grundlagen zusammengestellt und besprochen. Aus ihnen geht eindeutig hervor, daß es die Aufgabe aller weiteren Arbeiten auf diesem Gebiet sein muß, ein System nach dem anderen systematisch auf die Zusammenhänge zwischen Chemismus und Optik zu prüfen, um darlegen zu können, daß die als Voraussetzung angenommene Abhängigkeit zwischen beiden auch tatsächlich besteht.

Derartige Untersuchungen fehlen jedoch bis heute fast ganz. Nur über den Einfluß des Titans sind — wie schon erwähnt wurde — in letzter Zeit einige Untersuchungen angestellt worden. Die wesentlichen Arbeiten in diesem Zusammenhang sind die von Kunitz (18) und Zedlitz (30, 31). Sie leiten beide an Hand von eigenen Analysen lineare Beziehungen zwischen dem Chemismus und den Brechungsexponenten bzw. den Gitterkonstanten ab. Im chemisch-optischen Teil dieser Ausführungen wird näher auf diese Arbeiten eingegangen werden; hier sei nur erwähnt, daß gerade der Titan-Melanit für den Beginn derartiger Untersuchungen kein besonders gutes Beispiel darstellt. Das für solche Zwecke zur Verfügung stehende Material ist nämlich sehr gering, und außerdem war bisher das isomorph beigemengte Glied — der Titan-Melanit — weder bekannt, noch berechnet.

Aus diesem Grunde wurden in der vorliegenden Arbeit die Untersuchungen an dem System Grossular-Melanit durchgeführt, mit dem Ziele, die chemisch-optischen Zusammenhänge klarzulegen. Ebenso wurde versucht, den Einfluß des Titans auf Grund der beim Eisen gemachten Beobachtungen an Hand einiger Messungen bei titanhaltigen Granaten zu klären. Untersuchungen an Kalkeisengranaten mit weniger als 10 Prozent Eisen unter diesem Gesichtspunkt zu machen, war nicht ratsam, da dann die mögliche Abweichung von den theoretischen Werten innerhalb der Fehlergrenze lag. Deshalb beschränken sich sowohl die Analysen

als auch die optischen Messungen auf stark eisenhaltige Glieder. Läßt sich dann auf Grund dieser Bestimmungen eine lineare Abhängigkeit ableiten, so ist der Beweis für die Berechtigung der gemachten Voraussetzung wenigstens für dieses System erbracht.

An dieser Stelle möchte ich meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. K. F. Chudoba, meinen aufrichtigen Dank aussprechen für die Anregung zu dieser Arbeit, wie auch für das allzeit große Interesse und Wohlwollen, das er ihr trotz seiner vielseitigen Belastung entgegenbrachte. Seine reichen Erfahrungen sind mir stets eine große Hilfe gewesen.

a) Bisherige Untersuchungsergebnisse.

Die Grundlagen für die im Abschnitt I erwähnten Untersuchungen liegen in den Arbeiten von Boeke, Eitel und Ford (2, 3, 7, 9), die als erste den komplizierten Chemismus der Granate in einem übersichtlichen System darzustellen versuchten. Boeke beschränkt sich dabei anfänglich auf eine Darstellung der isomorphen Mischungsverhältnisse in einem — dem Feldspatdreieck entsprechenden — Dreiecksdiagramm. (Abbildung 1).

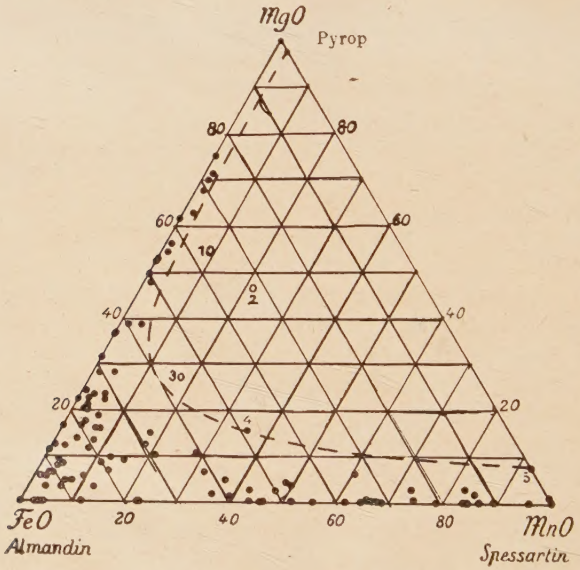


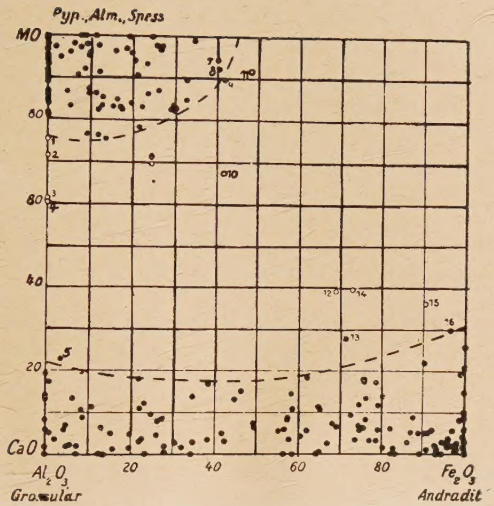
Abbildung 1:

Mischkristallbildung der kalkarmen Granate.

In einem zweiten Diagramm stellt Boeke die isomorphe Mischbarkeit der beiden Hauptgruppen — der kalkhaltigen und der kalkfreien Granate — dar. (Abb. 2). Ford und Eitel brachten dann erstmalig in einem neuen System die vorhandenen lückenlosen und unterbrochenen isomorphen Mischungsreihen zur Darstellung. Aus ihrer Zusammenstellung ergibt sich ein klares Bild über die Mischbarkeit der Granate. Sie stellten

Abbildung 2:

Die komplexe Mischbarkeit der Kalk-freien und der Kalk-Granate (nach BOEKE).



fest, daß zwischen Pyrop und Almandin, Almandin und Spessartin, sowie zwischen Melanit und Grossular jedes Mischungsverhältnis möglich ist. In allen anderen Fällen, z. B. bei einer Mischung von Melanit und Pyrop, können sich die Komponenten nur bis ca. 20 Prozent gegenseitig vertreten. Diese Verhältnisse werden eindeutig veranschaulicht, wenn man die von mir gegebene Darstellung der isomorphen Mischbarkeit in der Granatgruppe heranzieht (Abb. 3).

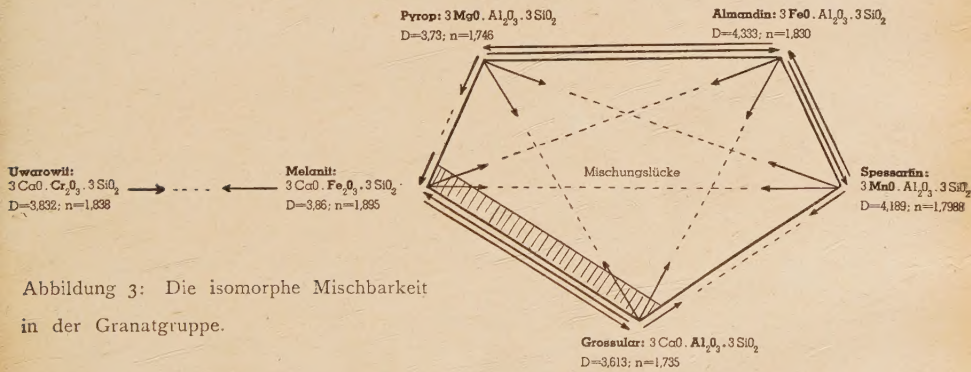


Abbildung 3: Die isomorphe Mischbarkeit in der Granatgruppe.

Außerdem ging Ford noch einen entscheidenden Schritt weiter, indem er mit Hilfe des ihm zur Verfügung stehenden umfangreichen Analysenmaterials, das er, wenn nötig, durch Messung der optischen Daten vervollständigte, Beziehungen zwischen den Brechungsexponenten bzw. der Dichte und dem Chemismus aufstellte. Als Voraussetzung für diese Überlegungen wurde angenommen, daß eine ungestörte, lineare Abhängig-

keit zwischen der chemischen Zusammensetzung und den optischen Daten besteht[1]). Zur Darstellung der isomorphen Beziehungen benutzten Ford wie auch Eitel Dreiecksdiagramme, da nach Ansicht von Ford 85 Prozent aller Granate ternär bzw. binär sind und nur 15 Prozent polynär. Bei dieser Rechnung werden Komponenten, die mit weniger als 5 Mol-Prozent beteiligt sind, vernachlässigt. Da Ford alle fünf Komponenten mit Ausnahme des Uwarowits, der in allem eine Sonderstellung einnimmt (s. Abb. 3), berücksichtigt, kommt er zu acht Dreiecken, von denen wiederum je vier zu einem Diagramm zusammengeschlossen sind (Abb. 4).

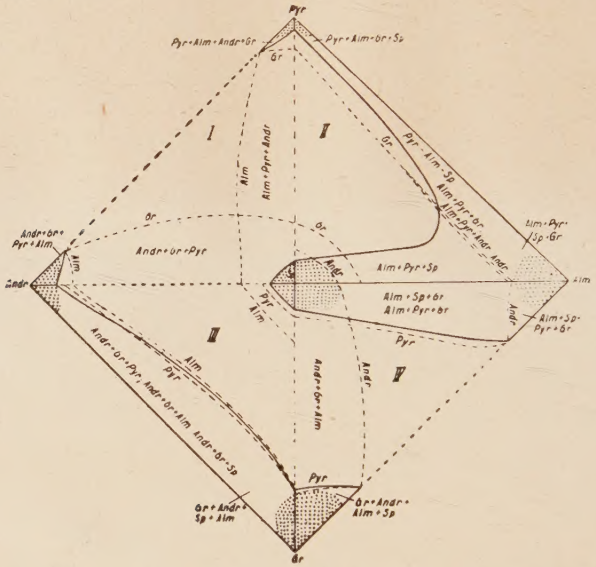


Abbildung 4:
Die polynären Mischkristalle der Granatgruppe (nach FORD und EITEL).

Winchell (32), Heritsch (13) und andere, die ebenfalls den Chemismus der Granate in einem Diagramm darstellten, gehen stets von den ternären Systemen von Boeke, Eitel und Ford aus, weswegen hier nicht näher auf sie eingegangen wird.

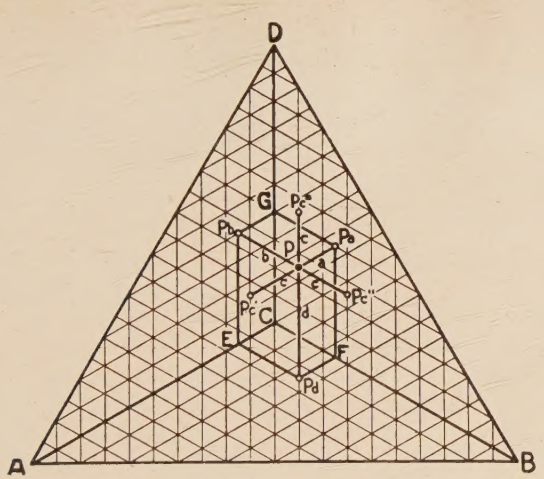
Doch hat diese Darstellungsweise von Ford ihre Nachteile. Schon H. v. Philipsborn (26) macht in seiner Arbeit über die „Beziehung zwischen Lichtbrechung, Dichte und chemischer Zusammensetzung in der Granatgruppe" darauf aufmerksam, daß, „falls man eine exakte Darstellung erstrebt, bei der Abgrenzung ternär, quaternär und polynär

[1]) An Hand von eigenen Analysen und Untersuchungen, z. B. an einer einzelnen isomorphen Mischungsreihe, hat Ford seine Arbeitshypothese nicht bewiesen, dies blieb späteren Arbeiten wie denen von Kunitz (18), Zedlitz (30, 31) und auch der vorliegenden überlassen.

nur solche Komponenten unberücksichtigt lassen darf, die mit weniger als 2 bis 3 Mol-Prozent beteiligt sind. In vielen Fällen können nämlich schon 2 bis 3 Mol-Prozent einer vierten Komponente Lichtbrechung oder Dichte oder beide Konstanten merklich ändern." Betrachtet man unter Berücksichtigung dieser engeren Fehlergrenzen die zur Verfügung stehenden Analysen mit ihren Umrechnungen [vergl. Heritsch (13)], so kommt man zu der Tatsache, daß höchstens 10 bis 15 Prozent aller Granate in einem binären oder ternären System dargestellt werden können. Aus diesem Grunde ging Philipsborn (25) zu einer neuen Darstellungsweise über, mit deren Hilfe quaternäre, ja sogar noch höhere Systeme dargestellt werden können.

„Die Methode des Verfassers ist dadurch gekennzeichnet, daß die Wahl der Koordinaten ein leichtes Zeichnen der Projektion und Abgreifen der Koordinatenwerte gestattet, und daß man sich bei allen Operationen von räumlicher Vorstellung leiten lassen kann". (Abb. 5).

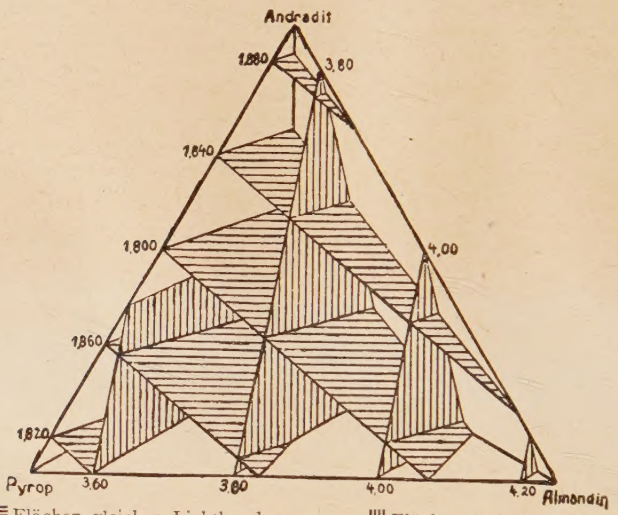
Abbildung 5: Darstellung eines Raumpunktes in der Projektion von Philipsborn.



Der Raumpunkt P liegt in der nach vorn liegenden Ecke eines verzerrten Rhomboeders, dessen Kanten gleich den Koordinaten a, b und d sind und zugleich in der nach hinten liegenden Spitze einer trigonalen Pyramide, deren drei in der Pyramidenspitze zusammenlaufende Kanten gleich der Koordinate c sind.

Aus der Abbildung geht deutlich die Methode, nach der ein Punkt gefunden wird, hervor. P ist der gesuchte Raumpunkt, projeziert auf die Tetraederfläche ABD. Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, daß es durch Unterteilung der Vektoren möglich wird, Komplexe darzustellen, die bis zu acht Komponenten enthalten. In beschränktem Maße ist auch hier noch ein grafisches Operieren möglich, doch ist die Methode wegen der großen Schwierigkeiten, die sich bei der Heranziehung der optischen Größen ergeben, in dieser Arbeit nicht verwendet worden.

In der schon erwähnten Arbeit von Philipsborn über die chemisch-optischen Beziehungen am Granat wird dann die Darstellung im Tetraeder für die physikalischen Daten erweitert. Es kommt so zur Konstruktion von Flächen gleicher Lichtbrechung und gleicher Dichte, deren Lage die Abbildung 6 veranschaulicht. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen ist nun auch der Versuch unternommen worden, die Flächen mit gleicher Gitterkonstante zu zeichnen (Abb. 14).



≡ Flächen gleicher Lichtbrechung. |||| Flächen gleicher Dichte.

Abbildung 6: Die Flächen gleicher Lichtbrechung und gleicher Dichte, dargestellt im Tetraeder von Philipsborn.

Mit Hilfe einer derart übersichtlichen Darstellung der chemisch-optischen Verhältnisse, wie sie Philipsborn gibt, ist man in der Lage, bei Kenntnis der vorherrschenden Komponente, die leicht mit Hilfe einer qualitativen Analyse zu ermitteln ist, aus dem Brechungsexponenten oder sonst einer physikalischen Größe das isomorphe Mischungsverhältnis eindeutig festzulegen.

b) Nomenklatur:

Ehe auf die einzelnen Untersuchungen und Ergebnisse der Arbeit näher eingegangen wird, seien einige Bemerkungen über die z. T. recht verwirrte und unübersichtliche Nomenklatur in der Granatgruppe gemacht. In Hintze's „Handbuch der Mineralogie" (15) wie auch in dem von Doelter (6) fallen sofort die große Anzahl von „Synonyma" auf, die bei der Besprechung der einzelnen Granatkomponenten angegeben sind. Die Tatsache aber, daß sie jeweils unter einem Hauptbegriff zusammen-

gefaßt werden konnten, beweist, daß sie keine neuen Arten, sondern nur Varietäten darstellen, die man nach der heutigen Kenntnis der chemischen Zusammenhänge und der beim Granat auftretenden Erscheinung der Isomorphie leicht den Hauptkomponenten: Melanit, Grossular, Almandin, Pyrop, Spessartin und Uwarowit zurechnen kann, Es sind dies Bezeichnungen nach den Fundorten (Iiwaarit), nach der Farbe (Kaneelstein), nach ihrem Entdecker (Rothoffit), oder wie beim Schorlomit Namen, die sich auf eine ähnliche Farbe bei einem anderen Mineral beziehen — hier auf den schwarzen Turmalin oder Schörl. Diese Namen werden nun auch zur Bezeichnung von Granaten anderer Fundorte verwendet, so daß sich im Laufe der Zeit innerhalb einer Hauptgruppe Untergruppen bilden, die eigentlich ohne jeden Grund streng voneinander geschieden werden. So kennt man allgemein einen Iiwaarit von Iiwaara und einen von Kuusamo, aber keinen von Magnet Cove, obwohl es sich auch hier um einen der wenigen Titanmelanite handelt. Ebenso werden der Schorlomit von Magnet Cove und die vom Kaiserstuhl zusammengefaßt, während alle übrigen titanhaltigen Melanite, die der Eifel oder sonstigen Gebieten entstammen, schlechtweg als Titanmelanit bezeichnet werden. Die letzteren unterscheiden sich aber durch nichts, als höchstens durch den wechselnden Titangehalt von den Erstgenannten. Deshalb erscheint es erstrebenswert, die Namen „Iiwaarit" und „Schorlomit"[2]) zu streichen, und alle titanführenden Granate unter dem Oberbegriff Titanmelanit zusammenzufassen. Der Name hat insofern seine Berechtigung, als das Titan nur in den Granaten auftritt, die die für den Melanit typische Fe_2O_3 Gruppe aufweisen. Unter diesen Umständen ließe sich dann auch noch eine Vereinfachung in der Bezeichnungsweise der Kalkeisengranate vorschlagen, indem man sie alle unter dem Namen Melanit zusammenfaßt. Dadurch würden Bezeichnungen wie „Andradit, Polyadelphit" und noch 12 weitere, die hier nicht angeführt werden sollen, überflüssig. Der der gleichen chemischen Zusammensetzung entsprechende „Topazolith" hat, wenn man genetische Gesichtspunkte mit heranzieht, seine Berechtigung, da er einen auf Klüften gebildeten Kalkeisengranat bezeichnet. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit angeführten Granate wurden nach den hier gemachten Darlegungen bezeichnet.

Entsprechende Vereinfachungen in der Nomenklatur lassen sich auch für die anderen Granatkomponenten vorschlagen; wie dies in der Abhandlung über „die physikalische Bestimmung der Granate" (20) bereits von mir dargelegt wurde. Unter Bezugnahme auf die wichtigsten auch in der Edelsteinkunde gebräuchlichen und zugelassenen Namen wird folgende tabellarische Übersicht gegeben[3]). (Tab. 1, Seite 8).

[2]) Prof. Dr. Chudoba hat in seiner Arbeit über „den Phonolith von Oberschaffhausen" (4) schon auf die Überflüssigkeit des Namens Schorlomit hingewiesen, eine Anregung, die von Zedlitz bereits aufgegriffen wurde.

[3]) Als Bezeichnung für die einzelne Granate mit Ausnahme der Titanmelanite wurden die in BIBOA Nr. 8 zugelassenen Namen für den Edelsteinhandel angeführt.

Tabelle 1.

Bisher gebräuchlicher Name:	Vorgeschlagener Name:	
Grossular Grüner Granat	Grossular	
Hessonit Zimmtstein Hyazinthgranat		rotbrauner Grossular
Melanit Andradit Topazolith	Melanit	
Olivingranat Demantoid		Demantoid
Iiwaarit Schorlomit Titanmelanit	Titanmelanit	
Uwarowit	Uwarowit	
Almandin	Almandin	
Pyrop Rhodolith	Pyrop	
Spessartin	Spessartin	

II. EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNG AN GRANATEN.

1. Chemische Arbeitsmethode.

Da die chemische Analyse die Grundlage für alle weiteren Untersuchungen bildet, wurde auf ihre exakte Ausführung der allergrößte Wert gelegt. Aus diesem Grunde war als erstes eine sorgfältige Reinigung des Materials erforderlich, da schon geringe Verunreinigungen ein vollkommen falsches Bild über die Art der isomorphen Vertretbarkeit geben.

Die Kristalle wurden im Stahlmörser grob zerkleinert, und dann unter dem Binokular ausgelesen. Das von den gröbsten Verunreinigungen befreite Material wurde wiederum im Stahlmörser, dann aber — um zu verhindern, daß Eisen der Analysensubstanz beigemengt wurde — im Achatmörser grob gepulvert. Darauf befreite eine zweite Auslese unter dem Mikroskop das Material weitgehend von fremden Bestandteilen und Inhomogenitäten. Auf diese Weise wurden ca. 3 Gramm ausgesucht. Von jedem Granat wurden zur Kontrolle zwei Analysen durchgeführt, bei welchen nur Platingefäße zur Verwendung kamen.

Die Analyse erfolgte in der Hauptsache nach den Angaben von Jacob (16) unter Zuhilfenahme der Methoden von Hillebrand (14) und Treadwell (28). Im Gang der Analyse wurde auf folgende Stoffe geprüft: SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2, MnO, CaO, MgO, FeO, NiO, V_2O_3, Cer, H_2O bei 110° und H_2O über 110°.

Der Aufschluß der äußerst fein gepulverten Substanz erfolgte mit Natriumkarbonat, dem wegen des Mangangehaltes der Granate etwas Chlorat beigegeben war. [Siehe Fußnote Jacob (16)]. Ermittelt wurde aus ihm: SiO_2 (doppelte Bestimmung), die Summe der Oxyde (Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2), Cer und V_2O_3, NiO, CaO und MgO. Das dreiwertige Eisen und das Mangan sind immer gravimetrisch bestimmt worden, wobei sich bei kleinen Mengen eine erfreuliche Übereinstimmung der Werte zeigte. Für die wenigen Prozente Titan kam die in diesem Falle exakte kolorimetrische Methode zur Anwendung. Nach einem getrennten Flußsäure/Schwefelsäure-Aufschluß unter Luftabschluß erfolgte die Bestimmung des zweiwertigen Eisens titrimetrisch. Ebenso erforderten die Alkalien, die nach der außerordentlich genauen und eleganten Methode von Lawrence Smith bestimmt wurden, einen eigenen Aufschluß. Die vorhandenen Mengen waren aber in allen Fällen so klein, daß sich eine Trennung von Natrium und Kalium erübrigte. Das Wasser über 110° gelangte als Glühverlust zur Bestimmung.

Von den Mittelwerten der Analysen, deren Material stets einer Stufe entstammte, wurde dann das Mol-Verhältnis berechnet. Zur Umrechnung dienten die Tabellen von Philipsborn (24). Aus dem Mol-Verhältnis ließ sich dann das für den Granat typische Verhältnis:

$$\begin{array}{ccccccc} 3 & R_2O & : & R_2O_3 & : & 3 & SiO_2 \\ & 3 & : & 1 & : & 3 & \end{array}$$

berechnen, das in allen Fällen eine innerhalb der Fehlergrenzen liegende Genauigkeit zeigte. Ebenso wurde aus dem Mol-Verhältnis das isomorphe Mischungsverhältnis berechnet, das die Grundlage für die Berechnung der optischen Größen bildet.

Der jeweils beste vorhandene Kristall eines Fundorts, der später auch bei der Bestimmung des Brechungsexponenten zur Verwendung kam, diente zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes. Diese erfolgte mit Hilfe einer Westphalschen Waage nach der Schwebemethode, wobei Clerici-Lösung als schwere Flüssigkeit diente. War ein Kristall zu sehr mit Inhomogenitäten durchsetzt, erfolgte die Bestimmung des spezifischen Gewichtes an dem ausgesuchten grob gepulverten Analysenmaterial mit dem Pyknometer.

Zur Kontrolle wurde aus dem aus den Analysen berechneten isomorphen Mischungsverhältnis und den Ford'schen Werten für die Dichte der reinen Granatkomponenten, die auch Philipsborn als Grundlage dienten, das spezifische Gewicht nach folgender Formel theoretisch berechnet.

$$D = \frac{d_1 \cdot v_1 + d_2 \cdot v_2 + d_3 \cdot v_3 + \cdots}{v_1 + v_2 + v_3 + \cdots}$$

Als Dichten wurden eingesetzt:

Melanit	=	3,750
Grossular	=	3,530
Almandin	=	4,250
Spessartin	=	4,180
Pyrop	=	3,510

Außerdem wird im weiteren noch jedes Mal die Dichte des Elementarbereiches angegeben, die mit Hilfe der bei Menzer (20/21) angegebenen Werte berechnet wurde.

2. *Chemische Einzelbesprechungen:*

In diesem Teil der Arbeit erfolgt die Angabe der Ergebnisse, die bei den Analysen der nachfolgend angeführten Granate ermittelt wurden.

Zur Untersuchung kamen:

Melanit von Rézbánya (Ungarn)
Melanit von Bischoffingen, Kaiserstuhl;
Melanit von Ehrenfriedersdorf, Sachsen;
Melanit von Schwarzenberg, Sachsen;
Melanit von Breitenbrunn, Sachsen;

Titanmelanit von Sterling Hill, New Jersey;
Titanmelanit von Franklin, New Jersey;
Titanmelanit von Sparta, New Jersey.

Allgemein auffällig war der schalenartige Aufbau der Kristalle, wie auch die Zonenriefung auf den einzelnen Flächen, was wohl auf eine gestörte oder zeitweilig unterbrochene Kristallisation schließen läßt. Aufschluß über diese Tatsache könnte eine genaue Untersuchung der einzelnen Schalen ergeben, doch war es nur in einem Falle möglich, die äußere Hülle von einem inneren Kern zu trennen, worauf im weiteren hingewiesen wird.

A) Melanit von Rézbánya, Ungarn.

Vorkommen und Aussehen: Die schmutzig gelb-grünen Kristalle von dodekaedrischer Ausbildung sitzen auf derbem Granat, der intensiv mit Kalkspat verwachsen ist. Dünne Spaltstücke sind trübe, aber relativ einheitlich. Typisch ist der schon erwähnte schalenartige Aufbau. Als Verunreinigung kommt nur Kalkspat in Frage, der unter Umständen auch den etwas zu hohen Kalkgehalt der Analyse erklärt. Bei der Berechnung des isomorphen Mischungsverhältnisses wurde deshalb auch von den anderen Komponenten ausgegangen, sodaß der Kalküberschuß nicht als Fehlerquelle einging.

Die Ergebnisse der neu ausgeführten Analysen entsprechen den unter I und II angegebenen Werten, während unter III die Mittelwerte angeführt sind.

Tabelle 2.

	I	II	III	Mol.-Verh.					
SiO_2	34,11	34,49	34,30	0,5711					
TiO_2	—	—	—						
Fe_2O_3	30,52	29,72	30,12	0,1886					
Al_2O_3	0,27	—	0,135	0,00135					
CaO	34,53	34,34	34,435	0,6140					
MnO	0,45	0,51	0,48	0,0068	$3\,R_2O$	:	R_2O_3	:	$3\,SiO_2$
FeO	0,05	0,03	0,04	0,0006	0,6214	:	0,1907	:	0,5716
MgO	Spur[4])	Spur	Spur		3,259	:	1	:	2,998
NiO	—	—	—						
Alk.	—	—	—						
H_2O b. 110°	—	—	—						
H_2O ü. 110°	0,55	0,67	0,61						
V_2O_3, Cer	—	—	—						
Summe:	100,48	99,76	100,120	1,38245					

Die Dichte wurde mit Clerici-Lösung bestimmt:

D. empirisch	=	3,771 ± 0,02 (18° Cels.)
D. berechnet	=	3,7541
Dichte des Elementarbereichs	=	3,885[5])
D. d. E. B. berech.	=	3,875[5])

[4]) Als Spur wurden Werte unter 0,01 Prozent angegeben.

[5]) Die Berechnungsweise dieser Dichten ist auf Seite 10 und 23 angegeben.

Die Berechnung des isomorphen Mischungsverhältnisses erfolgte nach derselben Methode, die auch von Uhlig (29) und Heritsch (13), der ein umfassendes Material in dieser Hinsicht zusammenstellte, verwandt wurde.

Der Einfachheit halber sei ein Beispiel einer derartigen Umrechnung angeführt. (Alle weiteren Berechnungen erfolgten nach demselben Schema.)

Beispiel:

Summe des Mol.-Verhältn.: 1,38245

Melanit:	3 CaO	=	0,5679	Almandin:	3 FeO	=	0,0006
	Fe_2O_3	=	0,1893		Al_2O_3	=	0,0002
	3 SiO_2	=	0,5679		3 SiO_2	=	0,0006
	Melanit	=	1,3251		Almandin	=	0,0014
Grossular:	3 CaO	=	0,00333	Spessartin:	3 MnO	=	0,0068
	Al_2O_3	=	0,00111		Al_2O_3	=	0,0023
	3 SiO_2	=	0,00333		3 SiO_2	=	0,0068
	Grossular	=	0,00777		Spessartin	=	0,0159

Verbrauchtes Mol.-Verhältnis	= 1,35005		
Nicht verbrauchtes CaO	= 0,04277	=	ca. 3%
Zu viel verbrauchte SiO_2	= 0,00702	=	0,5%

Nach einem Dreisatz wird das Mischungsverhältnis berechnet. Dabei ergeben sich für den Melanit von Rézbánya folgende Werte:

Melanit	98,16% (Mol-%)
Grossular	0,54% „
Almandin	0,10% „
Spessartin	1,20% „

Nach den Angaben von Philipsborn ist der Melanit von Rézbánya ein binärer Granat.

B) Melanit von Bischoffingen, Kaiserstuhl.

Vorkommen und Aussehen: Beim Melanit von Bischoffingen handelt es sich um braunschwarze, absolut undurchsichtige, gut ausgebildete Kristalle, die mit Dolerit verwachsen sind. Dieser ist durchsetzt mit glasartigem Feldspat und Leucit. Der schalige Aufbau, der beim Melanit von Rézbánya so auffiel, tritt hier stark in den Hintergrund, doch kann man auf den Flächen eine zonare Riefung beobachten. Der Farbe nach ließ der Melanit — den anderen Kaiserstuhl-Granaten entsprechend — einen hohen Titangehalt vermuten, doch konnte es nur in Spuren nachgewiesen werden. Diese Tatsache ermöglicht den Rückschluß, daß das Titan bei der Dunkelfärbung der Kalkeisengranate keine entscheidende Rolle spielt, wie früher angenommen wurde. Schon Uhlig (29) wies in seiner Abhandlung über die Granate des Laacher-See-Gebietes auf diese Tatsache hin. Er führt die Verfärbung auf einen Gehalt an Vanadium und Cer zurück, doch auch dies konnte nur in Spuren nachgewiesen werden. Hier

wäre eine spektrografische Untersuchung auf Spuren der seltenen Elemente sehr angebracht.

Die chemische Untersuchung ergab die Werte I und II. Unter III sind die Mittelwerte angegeben.

Tabelle 3.

	I	II	III	Mol.-Verh.
SiO_2	34,65	34,41	34,53	0,5749
TiO_2	Spur	Spur	Spur	
V_2O_3	Spur	—	—	
Fe_2O_3	30,22	29,79	30,005	0,1879
Al_2O_3	1,42	1,00	1,21	0,0119
CaO	30,91	31,10	31,005	0,5528
FeO	0,13	0,16	0,145	0,00205
MnO	2,85	3,06	2,955	0,0416
MgO	Spur	Spur	Spur	
Alk.	—	—	—	
H_2O b. 110°	—	—	—	
H_2O ü. 110°	0,01	0,15	0,08	
Sum.:	100,19	99,67	99,93	1,37115

$3\,R_2O$	:	R_2O_3	:	$3\,SiO_2$
0,59655	:	0,1999	:	0,5749
2,985	:	1	:	2,876

Die Dichte wurde mit Clerici-Lösung bestimmt:

D. empirisch	= 3,8827	± 0,02	(18° Cels.)
D. berechnet	= 3,7836		
D. d. E. B.	= 3,922		
D. d. E. B. berechn.	= 3,905		

Auffallend ist die große Abweichung der berechneten von der empirisch bestimmten Dichte.

Aus der Berechnung des isomorphen Mischungsverhältnisses ergab sich folgende Zusammensetzung des Granaten:

Melanit	92,18%	(Mol-%)
Grossular	0,00%	„
Ti.-Melanit	0,00%	„
Almandin	0,36%	„
Spessartin	7,46%	„

Nach H. v. Philipsborn wäre es ein binärer Granat mit der Hauptkomponente: Melanit.

Die Umrechnung erfolgte so, daß alle Kieselsäure verbraucht wurde, wobei sich ein Überschuß von ca. 3 Prozent CaO und Fe_2O_3 ergab.

C) Melanit von Ehrenfriedersdorf, Sachsen.

Vorkommen und Aussehen: Auf einem derben mattviolett gefärbten Quarz befinden sich große, gut ausgebildete Kristalle (110, 211). Genau wie beim Melanit von Bischoffingen läßt sich Zonenriefung erkennen,

aber auch ein schalenartiger Aufbau ist vorhanden, der durch geringe Farbänderung — die äußere Schale ist olivgrün, die innere fast rein gelb gefärbt — deutlich wird. Zu den Analysen und den weiteren Bestimmungen wurde nur ein einziger Kristall verwendet, der außerordentlich einheitlich und fest gebaut war. Eine Trennung der beiden Schalen war nicht möglich. Das Analysenergebnis läßt diesen einheitlichen Bau — frei von Einschlüssen — gut erkennen.

I und II sind wiederum die neu gemachten Analysen, während unter III die Mittelwerte angeführt sind.

Tabelle 4.

	I	II	III	Mol.-Verh.
SiO_2	36,27	36,77	36,52	0,6081
TiO_2	—	—	—	
Fe_2O_3	29,18	28,00	28,59	0,1791
Al_2O_3	—	1,04	0,52	0,0051
CaO	33,17	32,88	33,025	0,5889
MnO	0,78	0,55	0,665	0,0094
FeO	0,09	0,09	0,09	0,0013
MgO	Spur	Spur	Spur	
NiO	—	—	—	
V_2O_5, Cer	—	—	—	
Alk.	0,60	0,62	0,61	0,0081
H_2O b. 110°	—	—	—	
H_2O ü. 110°	—	—	—	
Summe	100,09	99,95	100,02	1,4000

$3\,R_2O$	:	R_2O_3	:	$3\,SiO_2$
0,6077	:	0,1842	:	0,6081
3	:	0,91	:	3,08

Das spezifische Gewicht konnte mit Clerici-Lösung bestimmt werden:

D. empirisch = 3,802 ± 0,01 (18° Cels.)
D. berechnet = 3,742
D. d. E. B. = 3,864
D. d. E. B. berechnet = 3,854

Die Abweichung der empirisch bestimmten Dichte von der berechneten ist wiederum sehr groß.

Das aus der Analyse berechnete isomorphe Mischungsverhältnis ergab folgende prozentuale Verteilung der Komponenten:

Melanit	89,61%	(Mol-%)
Grossular	8,64%	„
Almandin	0,20%	„
Spessartin	1,55%	„

Der kleine Überschuß an Kalk und Kieselsäure wurde auf Grossular umgerechnet. Hierdurch wurden 0,4 Prozent Tonerde mehr verbraucht als vorhanden. Dieser Tonerdegehalt würde dem der Analyse II entsprechen.

Mit Rücksicht auf die von Philipsborn angegebene Fehlergrenze ist der Melanit von Ehrenfriedersdorf ternär.

D) Melanit von Schwarzenberg, Sachsen.

Vorkommen und Aussehen: Auf einem braun-grün bis braun-gelben Granat treten regelmäßige wohlausgebildete Dodekaeder von hellgelbbrauner Farbe auf. Lücken, die zwischen den einzelnen Kristallen vorhanden sind, sind mit kristallisiertem Quarz, hin und wieder auch mit Feldspat ausgefüllt.

Beim Herausbrechen der Kristalle aus der Unterlage löste sich schon bei leichtem Druck eine äußere Schale ab, die wie eine dünne Haut auf dem Kristall gesessen hatte. Sie war wesentlich heller, als der darunter zu Tage kommende Kern, und zeichnete sich vor allem durch eine absolute Reinheit aus. Die vollkommen durchsichtigen Kristalle zeigten die schon mehrmals erwähnte zonare Riefung. Die Substanz der äußeren Schale wird von nun an in allem getrennt von der des Kerns behandelt. Das wenige Material, das zur Verfügung stand, ließ nur eine Analyse zu. Es ist aber trotzdem möglich, die vollkommen verschiedene Zusammensetzung von Kern und Schale zu veranschaulichen. Um eindeutig den Grund für diesen Schalenbau festzustellen, müßte man genauere Untersuchungen über die Bildungsbedingungen der Kalkeisengranate anstellen, doch ist dies im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

Tabelle 5.

		Mol-Verhältn.
SiO_2	35,95	0,5986
TiO_2	Spur	
Fe_2O_3	30,14	0,1888
Al_2O_3	0,84	0,0082
MnO	0,46	0,0065
FeO	0,09	0,0013
CaO	30,50	0,5439
V_2O_3	—	
Alk.	0,75	0,0092
MgO	0,69	0,0171
NiO	—	
H_2O bei 110°	0,09	
H_2O über 110°	0,57	
Summe	100,08	1,3736

$3\,R_2O$	:	R_2O_3	:	$3\,SiO_2$
0,5780	:	0,1970	:	0,5986
2,90	:	1,013	:	3

Da die Dichte der dünnen Blättchen wegen des zu großen Auftriebes nicht mit Clerici-Lösung nach der Schwebemethode bestimmt werden konnte, wurde hier ein Teil des Analysenpulvers für die pyknometrische Bestimmung verwandt.

D. empirisch = 3,775 ± 0,01 (18° Cels.)
D. berechnet = 3,749
D. d. E. B. = 3,8536
D. d. E. B. berechnet = 3,864

Die aus dem Mol-Verhältnis errechneten Komponenten ergaben folgendes isomorphe Mischungsverhältnis:

Melanit	95,79%	(Mol-%)
Grossular	0,00%	„
Almandin	0,22%	„
Spessartin	1,10%	„
Pyrop	2,89%	„

Nach der Einteilung von Ford handelt es sich hier um einen reinen Melanit, während Philipsborn die Zusammensetzung der äußeren Schale des Melanits von Schwarzenberg als ternär, wenn nicht sogar quaternär ansehen würde.

Melanit von Schwarzenberg, innerer Kern:

Die Analyse des inneren Kern gestaltete sich wegen der starken Verunreinigung der Substanz ganz besonders schwierig. Die schlechte Übereinstimmung der Analyse mit der Granatformel läßt auch noch auf verunreinigtes Material schließen, doch wurde der Fehler bei der Berechnung des isomorphen Mischungsverhältnisses möglichst ausgeschaltet. I und II sind die neuen Analysen, III die Mittelwerte.

Tabelle 6.

	I	II	III	Mol.-Verh.
SiO_2	37,70	37,28	37,49	0,6242
TiO_2	Spur	Spur	Spur	
Al_2O_3	4,20	4,70	4,45	0,0437
Fe_2O_3	20,77	20,57	20,68	0,1295
CaO	34,20	34,54	34,37	0,6129
MnO	1,93	1,73	1,83	0,0258
FeO	0,20	0,14	0,17	0,0024
MgO	Spur	—	—	
NiO	—	—	—	
H_2O b. 110°	—	—	—	
H_2O ü. 110°	—	—	—	
V_2O_3	—	—	—	
Alk.	0,98	0,96	0,97	0,0129
Summe:	99,98	99,92	99,96	1,4514

$3\,R_2O$	: R_2O_3	:	$3\,SiO_2$
0,6411	: 0,1732	:	0,6242
3,0815	: 0,8325	:	3

Wegen der starken Verunreinigung der Kristalle wurde auch hier die Dichte pyknometrisch bestimmt.

D. empirisch	= 3,738	± 0,01	(18° Cels.)
D. berechnet	= 3,693		
D. d. E. B.	= 3,826		
D. d. E. B. berechnet	= 3,7918		

Die aus dem Mol-Verhältnis berechnete Zusammensetzung des Granaten entspricht folgendem Mischungsverhältnis:

Melanit	60,70%	(Mol-%)
Grossular	35,15%	„
Almandin	0,16%	„
Spessartin	3,99%	„

Vergleicht man die beiden Analysen des Melanits von Schwarzenberg miteinander, so fällt das starke Abnehmen des Tonerdegehaltes nach außen hin auf, das anscheinend mit einer Anreicherung an Eisen verbunden ist. Die Summe Melanit/Grossular ist nämlich innerhalb enger Grenzen in beiden Analysen die gleiche. Außerdem dürfte ein Teil des Mangans der Schmelze durch Magnesium ersetzt worden sein. Der Almandin-Gehalt bleibt in beiden Fällen verschwindend klein.

E) Melanit von Breitenbrunn, Sachsen.

Vorkommen und Aussehen: Die dunkel-, fast schwarzbraunen Kristalle umgeben das Gestein wie eine Schale. Der Innenraum dieser manchmal fast kugeligen Aggregate wird durch Quarz gebildet, der in feinen Verzahnungen die Granatsubstanz durchsetzt. Die regelmäßigen und gut ausgebildeten Dodekaeder zeigen Zonenriefung. Ein schalenartiger Aufbau war beim Zerkleinern wohl bemerkbar, doch unterschieden sich die einzelnen Schalen nicht in der Farbe.

Am Granat von Breitenbrunn wie auch an dem von Schwarzenberg hat C. Klein (17) umfangreiche Untersuchungen über die optischen Anomalien gemacht. Er ist es auch, der den Schalenbau der Granate auf eine gestörte bzw. unregelmäßige Bildung zurückführt.

Die chemischen Analysen ergaben die Werte I und II, III gibt die Mittelwerte an, mit deren Hilfe das Mol-Verhältnis berechnet wurde.

Tabelle 7.

	I	II	III	Mol.-Verh.
SiO_2	35,62	33,72	34,57	0,5756
TiO_2	—	—	—	
Al_2O_3	3,77	4,36	4,065	0,03985
Fe_2O_3	25,25	25,20	25,225	0,15795
MnO	1,08	1,45	1,265	0,01785
FeO	0,24	0,17	0,205	0,00285
CaO	34,01	33,82	33,915	0,6048
Alk.	Spur	0,65	0,325	0,0043
V_2O_3	—	—	—	
NiO	—	—	—	
MgO	—	Spur	—	
H_2O b. 110°	0,02	—	0,01	
H_2O ü. 110°	0,16	0,36	0,26	
Summe:	100,15	99,73	99,840	1,40320

$3R_2O$	:	R_2O_3	:	$3SiO_2$
0,6298	:	0,1978	:	0,5756
3,184	:	1	:	2,91

Die Dichte wurde mit Clerici-Lösung bestimmt:

D. empirisch = 3,740 ± 0,01 (18° Cels.)
D. berechnet = 3,7259
D. d. E. B. = 3,859
D. d. E. B. berechnet = 3,836

Aus dem Mol-Verhältnis ergab sich folgendes isomorphe Mischungsverhältnis:

Melanit	80,37%	(Mol-%)
Grossular	16,59%	„
Almandin	0,42%	„
Spessartin	2,62%	„
Pyrop	0,00%	„

Nach der Einteilung von H. v. Philipsborn wäre der Granat von Breitenbrunn ternär zusammengesetzt.

F) Titan-Melanit von Sterling Hill, New Jersey.

Vorkommen und Aussehen: Eng verwachsen mit hellem Feldspat treten kleine, aber gut ausgebildete Granatdodekaeder auf, die sich verhältnismäßig leicht aus dem Verband lösen lassen. Die Oberfläche zeigte keine Zonenriefung, ebenso konnte an den kleinen Kristallen kein schalenartiger Aufbau beobachtet werden.

Die Analyse, die auf Grund der Farbe wiederum einen hohen Titangehalt erwarten ließ, zeigt — wie beim Granat von Bischoffingen, Kaiserstuhl — daß die dunkle Farbe keine Eigenschaft ist, die mit dem Titangehalt in unmittelbarem Zusammenhang steht. Hier waren selbst dünne Blättchen annähernd undurchsichtig, trotzdem konnten nur kleinste Mengen Titan nachgewiesen werden. Auch Vanadium und Cer waren höchstens in Spuren vorhanden, sodaß einstweilen über den Grund der Verfärbung mit Hilfe der Analyse nichts Bestimmtes ausgesagt werden kann. Unter Umständen ruft eine Kombination von Titan, Cer und Vanadium die Dunkelfärbung hervor. Welche Rolle dabei dem Eisen zufiele, ist auch noch fraglich. Die Werte unter I und II sind die der Analysen, III gibt die Mittelwerte an:

Tabelle 8.

	I	II	III	Mol.-Verh.					
SiO_2	33,43	34,27	33,85	0,5636					
TiO_2	0,52	0,84	0,68	0,0085					
Fe_2O_3	27,04	26,68	26,86	0,1682					
Al_2O_3	3,40	3,24	3,32	0,0326					
MnO	1,68	1,92	1,80	0,0254					
FeO	1,62	1,50	1,56	0,0217					
CaO	31,05	30,89	30,97	0,5523	$3\,R_2O$	:	R_2O_3	:	$3\,SiO_2$
Alk.	0,60	0,52	0,56	0,0067	0,6061	:	0,1908	:	0,5721
V_2O_3	Spur	Spur	Spur		3,16	:	1	:	3
NiO	—	—	—						
H_2O b. 110°	0,04	0,04	0,04						
H_2O ü. 110°	0,49	0,49	0,49						
Summe:	99,87	100,39	100,13	1,3790					

Die Dichte wurde mit Clerici-Lösung bestimmt:

D. empirisch	=	3,7924 ± 0,01 (18° Cels.)
D. berechnet	=	3,7716 (ohne TiO_2)
D. d. E. B.	=	3,877
D. d. E. B. berechnet	=	3,879

Die auf die einzelnen Komponenten verteilten Mol-Prozente ergaben folgendes isomorphe Mischungsverhältnis:

Melanit	84,04%	(Mol%)
Titan-Melanit	1,40%	„
Grossular	6,87%	„
Almandin	3,44%	„
Spessartin	4,25%	„

Es handelt sich hier um einen quinquinären Granat.

G) Melanit Sparta, New Jersey.

Vorkommen und Aussehen: Auf einem körnigen Aggregat von Feldspat und Quarz, die hin und wieder durch Eisen leicht verfärbt sind, sitzt eine zusammenhängende Decke von tiefschwarzen dodekaedrisch ausgebildeten Melanitkristallen. Kleine Adern von Granat setzen sich nach unten in das Gestein fort, und füllen dort Spalten und Risse. Die Oberfläche der Kristalle ist spiegelglatt und zeigt keine Riefung. Ebenso konnte kein zonarer Aufbau festgestellt werden. Über die Zusammenhänge zwischen Farbe und Titangehalt gilt dasselbe, was schon für den Titan-Melanit von Sterling Hill gesagt wurde (s. S. 18). Doch ließen sich nicht einmal Spuren von Vanadium bzw. Cer nachweisen.

Die Analysen I und II geben die Werte der Analysen an, III die daraus gefundenen Mittelwerte:

Tabelle 9.

	I	II	III	Mol.-Verh.
SiO_2	35,44	35,361	35,40	0,5894
TiO_2	0,92	0,571	0,75	0,0094
Fe_2O_3	25,09	24,084	24,54	0,1537
Al_2O_3	4,43	5,537	4,84	0,0475
MnO	1,52	1,425	1,47	0,0207
FeO	—	—	—	
CaO	31,44	32,545	31,99	0,5704
NiO	—		—	
V_2O_3	—	—	—	
Alk.	0,58	0,12	0,35	0,0043
H_2O b. 110°	0,09	0,09	0,09	
H_2O ü. 110°	0,07	0,115	0,09	
Summe:	99,58	99,848	99,52	1,3954

$3\,R_2O$	:	R_2O_3	:	$3\,SiO_2$
0,5954	:	0,2012	:	0,5988
2,964	:	1	:	2,976

Die Dichte konnte mit Clerici-Lösung bestimmt werden:

D. empirisch	=	3,815 ± 0,015 (18° Cels.)
D. berechnet	=	3,74 (ohne TiO_2)
D. d. E. B.	=	3,856
D. d. E. B. berechnet	=	3,847

Folgendes isomorphe Mischungsverhältnis ergab sich aus dem Molverhältnis:

Melanit	76,18%	(Mol-%)
Titan-Melanit	1,58%	„
Grossular	16,38%	„
Almandin	0,00%	„
Spessartin	5,86%	„

Die Darstellung des Chemismus erfordert in diesem Falle ein quaternäres System.

H) Titanmelanit von Franklin, New Jersey.

Vorkommen und Aussehen: Es handelt sich hier um einen sehr kompakten dodekaedrisch ausgebildeten Granat, der fast keine Verunreinigungen aufwies. Nur ganz selten findet sich etwas Quarz und Feldspat. Über den Zusammenhang zwischen Farbe und Titangehalt konnten dieselben Feststellungen gemacht werden, wie bei den schon analysierten Titanmelaniten (s. S. 18).

Der Titanmelanit von Franklin ist der einzige, der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Granate, von dem in der Literatur Analysen angegeben waren. Die Abweichung der neuen Analysen von den alten ist in mancher Hinsicht so stark, daß es fraglich ist, ob es sich um dasselbe Material handelt. Thommson (15) gibt 16,70 Prozent MnO an, während die neu gemachten Analysen durchschnittlich nur einen Mangangehalt von 1,11 Prozent aufweisen. Da auch die anderen Analysen, die der Zusammenstellung in Hintzes Handbuch entnommen sind (Bd. II, S. 93/94), derartige starke Abweichungen von der neuen zeigen, sind sie garnicht angeführt worden. Unter I und II sind also die neugemachten Analysen angegeben, während III die Mittelwerte zeigt.

Tabelle 10.

	I	II	III	Mol.-Verh.
SiO_2	34,74	33,82	34,28	0,5708
TiO_2	0,58	0,36	0,47	0,0059
Fe_2O_3	21,56	21,49	21,525	0,1348
Al_2O_3	7,49	7,57	7,53	0,0739
MnO	1,16	1,06	1,11	0,0057
FeO	2,72	2,61	2,665	0,0371
CaO	31,50	31,31	31,405	0,5600
NiO	Spur	0,59	0,30	
V_2O_3	Spur	Spur	Spur	
Alk.	—	0,95	0,48	
H_2O b. 110°	0,048	0,04	0,044	
H_2O ü. 110°	0,109	0,15	0,13	
Summe:	99,907	99,95	99,939	1,3882

$3\,R_2O$	:	R_2O_3	:	$3\,SiO_2$
0,6091	:	0,2087	:	0,5767
3	:	1,026	:	2,841

Mit Clerici-Lösung wurde das spezifische Gewicht bestimmt:

D. empirisch = 3,766 ± 0,01 (18° Cels.)
D. berechnet = 3,72 (ohne TiO_2)
D. d. E. B. = 3,827
D. d. E. B. berechnet = 3,8277

Als isomorphes Mischungsverhältnis ergab sich aus dem Molverhältnis:

Melanit	66,40%	(Mol-%)
Titan-Melanit	1,00%	„
Grossular	25,94%	„
Almandin	5,58%	„
Spessartin	0,95%	„

Die Darstellung des Chemismus ist nur in einem quinquinären System möglich.

3. Zusammenfassung der Analysenergebnisse:

In der Einleitung wurde auf die einzelnen Methoden zur grafischen Darstellung der chemischen Zusammenhänge in der Granatgruppe eingegangen. Besonders hervorgehoben wurde das System von H. v. Philipsborn, das nun auch hier zur Darstellung des Chemismus der angeführten Analysen verwendet wirt.

Dargestellt werden in der Projektion alle in den Analysen vorkommenden Komponenten, also: Melanit, Titanmelanit, Grossular, Almandin, Spessartin und Pyrop. Da die Darstellung aber in einem quaternären System erfolgen soll, sind die letzten 3 Komponenten, die jeweils nicht mehr als 7 Prozent ausmachen, als 4. Komponente zusammengefaßt. An den Tetraedereckpunkten liegen dann die uns am wesentlichsten interessierenden Komponenten: Melanit, Titanmelanit, Grossular und als 4. Komponente die „Beimengungen" (s. Tafel 1 am Schluß der Arbeit). Eine derartige Zusammenfassung ist natürlich nur bei der Darstellung des Chemismus möglich. Sollen die physikalischen Daten mit herangezogen werden, so sind 2 verschiedene Tetraeder erforderlich, wobei außerdem noch Beimengungen unter einem Prozent vernachlässigt werden müssen.

Außer den neun in dieser Arbeit angeführten neuen Doppelanalysen sind noch die Analysen der Titanmelanite von Kunitz (18) mit in das Diagramm eingezeichnet. Sie zeigen im Gegensatz zu denen, die von Zedlitz (30, 31) veröffentlicht wurden, eine auffallend gute Übereinstimmung mit der Granatformel. Als Beispiel seien die Verhältnisse beim Titanmelanit von Kuusamo angeführt:

Tabelle 11.

	$3R_2O$	:	R_2O_3	:	$3SiO_2$		$3R_2O$	:	R_2O_3	:	$3SiO_2$
Zedlitz:	0,5769	:	0,1494	:	0,6641	Kunitz:	0,5814	:	0,1972	:	0,6115
	3,861	:	1	:	4,445		2,948	:	1	:	3,10

Die Daten von Zedlitz entsprechen einem Kieselsäureüberschuß von 25,63 Prozent, während die Werte von Kunitz nur zu einem Überschuß von 5 Prozent führen.

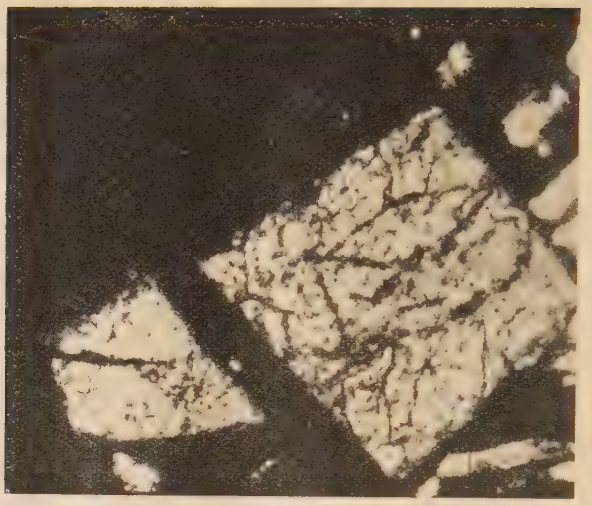


Abbildung 7: Titanit-Kristalle im Titanmelanit von Kuusamo, Finnland. (vergr. 60-fach, natürliches Licht).

Um den Grund für diese starke Abweichung zu finden, wurden Dünnschliffe und Streupräparate von dem mir von O. Zedlitz freundlichst überlassenen Material angefertigt[6]). Sie zeigen über den ganzen Schnitt eine deutliche Verunreinigung mit Titanit, Kalkspat und Augit (Abb. 7). Diese Verunreinigungen sind größenordnungsmäßig so klein, daß ein Eliminieren wohl ausgeschlossen ist.

Das starke Schwanken des Titangehaltes z. B. in den verschiedenen Analysen von Granaten des gleichen Fundorts kann durch die von mir festgestellten mikroskopischen Verunreinigungen hervorgerufen sein. So zeigen die Titangehalte aus einigen Analysen des Titanmelanits von Magnet Cove folgende Schwankungen:

Tabelle 12.

Gew.-Prozente TiO_2	analysiert von:
22,10	Whitney, 1849. (Doelters Handbuch, Bd. II, 2, S. 904).
12,46	G. A. König, (Doelters Handbuch, Bd. II, 2, S. 906).
8,70	Kunitz, (N. J. f. M., Abt. A, 1936, S. 385).
4,60	Zedlitz (C. f. M. 1935, A, S. 71, Tab. 2.)

Auf Grund der bestimmten Gitterkonstante würde — wie noch gezeigt wird — der von Zedlitz angegebene Titangehalt die größte Wahr-

[6]) An dieser Stelle möchte ich Herrn Doz. Dr. O. Zedlitz meinen Dank sagen für die Übersendung seines Analysenmaterials.

scheinlichkeit haben. Von mir wurde der Titanmelanit von Magnet Cove nicht analysiert, da eine mikroskopische Untersuchung des zur Verfügung stehenden Materials zeigte, daß eine einwandfreie Analyse wegen der Verunreinigungen nicht möglich ist. Erwähnt seien in diesem Zusammenhang nur noch einige japanische Analysen, die der Zusammenstellung von Harada (12) entnommen wurden, die eine besonders starke Abweichung von den geforderten Mol-Verhältnissen erkennen lassen, so daß die Vermutung vorliegt, daß auch hier kleine Einschlüsse die Abweichung hervorrufen. Ich habe die Analytiker gebeten, mir eine Probe ihres Materials mit der Angabe, wie es vor der Analyse gereinigt wurde, zu senden, damit entsprechende Untersuchungen angestellt werden können.

Als Beispiel seien die Verhältnisse am Grossular von Tokiwa, Nagano Präf. (analysiert von Koiké) angegeben:

Tabelle 13.

	$3R_2O$	:	R_2O_3	:	$3SiO_2$
Grossular von Tokiwa, Nagano Präf.	0,8060	:	0,1727	:	0,6695
	4,667	:	1	:	3,877

Was nun die Dichten anbelangt, so wurde versucht, einen Zusammenhang zwischen Chemismus und Dichte aufzustellen. Da sich die empirisch bestimmten Dichten — wie noch gezeigt wird — (S. 43) nicht direkt mit dem Chemismus in Beziehung setzen lassen, weil die prozentual verschieden beigemengten Komponenten Almandin, Spessartin und Pyrop den Wert für die Dichte verschieden beeinflussen, wurde die Zunahme der Dichte durch den Eintritt von einem Prozent Eisen an der Stelle der Tonerde theoretisch berechnet. Diese ergab sich aus der Differenz der Dichten der Endglieder (0,220), dividiert durch die Prozente Eisen im reinen Melanit (31,429), und betrug: 0,0070015 = Δ D. Mit Hilfe dieser Größe läßt sich ohne weiteres die Änderung der Dichte für jeden Prozentsatz Eisen berechnen. Am Melanit von Rézbánya sei eine derartige Rechnung angeführt:.

Beispiel: Melanit von Rézbánya.

Die Prozente Melanit (98,16) und Grossular (0,54) ergeben zusammen 98,70 Prozent der beiden Hauptkomponenten. Für den Fall, daß neben den 0,1 Prozent Almandin und den 1,2 Prozent Spessartin 98,70 Prozent Grossular vorhanden sind, ergibt sich nach der Formel (S. 10) eine Dichte von: 3,5397.

Die theoretisch berechnete Gewichtszunahme durch 30,12 Prozent Eisen ergibt:

$$30{,}12 \cdot 0{,}0070015 = 0{,}210886 = \Delta D$$

Die auf diese Art berechnete Dichte ist:

Dichte ohne Fe_2O_3	=	3,5397
Δ D durch Fe_2O_3	=	0,210886
D	=	3,750586 = 3,751

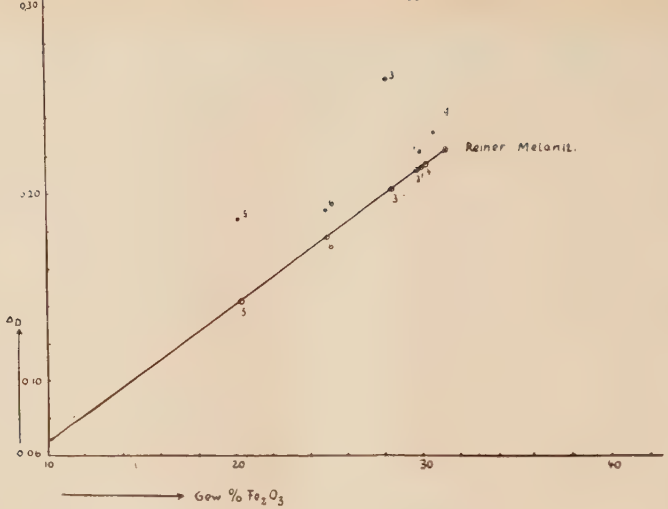


Abbildung 8: Abhängigkeit der „Clerici-Dichten" vom Chemismus. (° sind die theoret. [8], • die empirischen Werte).

Stimmen die auf Grund des isomorphen Mischungsverhältnisses (Formel S. 10) berechneten Dichten mit den nach dieser Methode gefundenen überein, so ist damit gezeigt, daß die Berechnung der Hauptkomponenten als richtig angenommen werden kann.

Die nachstehende Tabelle stellt die berechneten und die empirisch bestimmten Dichten einander gegenüber, und gibt die jeweilige Abweichung von Wert II an.

Tabelle 14.

Granatart	D. Berechnet a. d. isom. Misch. Verh. Wert I	D berechnet aus Δ D Wert II	emp. Dichte Wert III	Differenz II/III
1. Rézbánya	3,7541	3,751	3,77 ± 0,02	+ 0,02
2. Bischoffingen	3,7836	3,788	3,88 ± 0,01	+ 0,094
3. Ehrenfriedersd.	3,742	3,743	3,80 ± 0,01	+ 0,059
4. Schwarzenberg äußere Schale	3,749	3,750	3,78 ± 0,01	+ 0,025
5. Schwarzenberg innerer Kern	3,693	3,698	3,74 ± 0,01	+ 0,04
6. Breitenbrunn	3,725	3,725	3,74 ± 0,01	+ 0,015
7. Sterling Hill	3,771 (ohn.Ti)	3,794	3,792 ± 0,01	[7])
8. Sparta	3,74 „	3,738	3,82 ± 0,02	[7])
9. Franklin	3,720 „	3,720	3,77 ± 0,01	[7])

Zur Veranschaulichung sind diese Daten in ein Diagramm eingezeichnet. Die Ordinate gibt die Gewichtszunahme durch Eisen = Δ D an, die Abszisse dagegen die Prozente Eisen, die jeweils im Granat enthalten sind. (Abb. 8).

[7]) Da die Gewichtszunahme durch Titan wegen der fehlenden Angaben nicht berechnet werden konnte, konnte auch der Fehler nicht angegeben werden.

[8]) Verwendet sind die Werte II der Tabelle 14.

Die berechneten Werte liegen alle zu niedrig. Da aber einwandfreies Untersuchungsmaterial vorlag, ist der Rückschluß möglich, daß die von Ford gegebenen Werte für die theoretische Dichte der reinen Endglieder für derartige Berechnungen nicht verwendet werden sollten. Auffallend bleibt, daß die aus der Gitterkonstante und der Analyse berechnete Dichte des Elementarbereiches eine weit bessere Übereinstimmung zeigt[9]). Der Grund hierfür liegt unter Umständen in einem gestörten Gitter der Granate, woraus sich ergäbe, daß bei der Berechnung der Dichte der reinen Granatkomponente die jeweilige Gitterstörung mitberücksichtigt werden müßte. Diese ist wahrscheinlich abhängig von den Bildungsbedingungen, und demnach nur von Fall zu Fall zu ermitteln.

Zum Abschluß des chemischen Teils sei noch kurz auf das sehr komplizierte Problem der Stellung des Titans in den Titanmelaniten eingegangen. Zieht man zu diesen Überlegungen die Ionenradien und den Goldschmidt'schen Toleranzfaktor hinzu, erscheint es fraglich, daß die Kieselsäure durch Titan vertreten werden kann.

4 fach positives Si Ion 0,39 Å. E.
4 fach positives Ti Ion 0,64 Å. E. (10)

Für den Abstand Si-O stellte Menzer (21) beim Granat folgende Größe fest:

$$Si - O = 1{,}71 \text{ Å. E.}$$

Messungen am kubischen Strontiumtitanat ergaben einen Abstand von:

$$Ti - O = 1{,}96 \text{ Å. E.}$$

Da in den bisherigen Veröffentlichungen der Abstand Ti—O im regulären System fast immer in der angeführten Größenordnung angegeben wird, kann automatisch die ermittelte Größe auch für den Granat verwendet werden. Die Abweichung des Wertes für Si—O vom Wert für TiO beträgt 11 Prozent, dagegen erreicht sie für die Radien der 4 fach positiven Ionen 64,1 Prozent. Der Goldschmidt'sche Toleranzfaktor, der angibt, daß nur solche Ionen sich vertreten können, deren Radien nicht mehr als 15 Prozent voneinander abweichen, wird also weit überschritten. Wird aber trotzdem das Titan in den Granaten gefunden, und ist das Auftreten mit einem Kieselsäureverlust verbunden (Zedlitz), so könnte man das auf 2 verschiedene Weisen erklären:

Es könnte angenommen werden, daß:

1. unter hohem Druck chemische Ungleichgewichte erstarrt sind, oder
2. daß hier ganz andere chemische Isomorphien vorhanden sind.

In dieser Hinsicht liegen Äußerungen von Machatschki (19) vor, der auf ungewöhnliche Mischungen innerhalb der Silikate hinweist, die bei hohen Temperaturen durch die vergrößerte Amplitude vorkommen können. Auf Grund dieser Anschauung müßte die Abkühlung eine Entmischung mit sich bringen, oder zu einem metastabilen Kristallgebäude führen. Dies

[9]) Siehe Tabelle und graphische Darstellung, Seite 48/4 .

ist aber beides beim Granat nicht der Fall. Auch der im Titanmelanit beobachtete Titanit kann nicht als Entmischungsprodukt aufgefaßt werden, da eine Entmischungsstruktur nicht zu beobachten ist. Deshalb schlägt Machatschki speziell für die Titanmelanite, deren Gesamttitangehalt häufig formelmäßig nicht zu deuten ist (s. Dittler, 5), vor, das Titan ohne Rücksicht auf die Wertigkeit mit dem Mangan, Eisen und dem Aluminium zu vereinigen. Bei dieser Art der Berechnung ergäbe sich dann im allgemeinen ein Tonerde-Überschuß. Deshalb wäre es notwendig, daß die Kieselsäure teilweise durch Aluminium ersetzt wird, wie dies für Feldspäte, Amphibole und Pyroxene Gültigkeit hat. Für die Granate wird die analoge Ansicht von Fleischer (8) und Aldermann (1) bereits vertreten.

Für diese Annahme ist erforderlich, daß nicht der Wertigkeit, sondern dem zahlenmäßigen Größenverhältnis der Bausteine die entscheidende Bedeutung für den Isomorphismus zugemessen wird. Die Frage der Wertigkeit deutet Machatschki wie folgt: „Die Wertigkeit der Baubestandteile des Kristalls äußert sich erst darin, daß bei Ionenkristallen ein allgemeiner Ausgleich im Valenzelektronenbestand des Kristallgebäudes eintritt. . . . . Auf diese Weise wird erreicht, daß auf jedes Atom des Ionenkristalls genau oder zumindest sehr nahe 4 Valenzelektronen fallen“ [10]).

Wird also ein zweiwertiges Ion durch ein einwertiges isomorph ersetzt, so tritt an anderer Stelle ein dreiwertiges für ein zweiwertiges ein. Selbst für den Fall, daß diese Überlegungen auch für ein Inselgitter — wie es beim Granat vorliegt — Gültigkeit haben, was noch zu prüfen wäre, sind doch keine so großen Umgruppierungen möglich, daß sich mit ihrer Hilfe die Abweichungen der Analysen von Zedlitz deuten lassen könnten. Sie ermöglichen im Höchstfall eine Korrektur der Werte bei einem Fehler von fünf Prozent. (Fleischer).

Um unter diesen Gesichtspunkten die Stellung des Titans in den Granaten endgültig zu klären, gibt es nur einen Weg: die Synthese. Aus diesem Grunde wurden auch eine ganze Reihe von Synthesen versucht, vor allem nach der bei Dittler (5) angegebenen Methode. Dittler verwendet Kochsalz als Flußmittel, das langsam unter ständigem Rühren bei 960° verdampft, und die reinen Melanite zurücklassen soll. Die Versuche wurden mit den verschiedensten chemischen Zusammensetzungen — auch unter Verwendung von Titansequioxyd, das als Mineralisator wirken soll — durchgeführt, jedoch mit negativem Erfolg. Führt man sich dann das Vorkommen der Granate in der Natur vor Augen, muß man daran zweifeln, daß eine Synthese des Granats aus dem Schmelzfluß (Synthese von Michel, 25) oder mit Hilfe eines Flußmittels (Dittler 5, Gorgeu 11) ohne Druck möglich ist. Leider konnten jedoch Synthesen mit Druck wegen Mangel an Druckapparaturen nicht durchgeführt werden.

[10]) „Das von L. Pauling (Journ. Am. Chem. Soc. 51, 1929. 1010) dargestellte Prinzip der elektrostatischen Valenzverteilung gibt sehr wahrscheinlich die Erklärung hierfür.“

Da einstweilen der ganze Fragenkomplex der isomorphen Vertretbarkeit innerhalb der Granatgruppe noch nicht eindeutig geklärt ist, blieben die vorläufigen Ergebnisse in dieser Arbeit unberücksichtigt. Vielleicht liefern die gemachten Beobachtungen neues Material für weitere Untersuchungen.

4. Optische Arbeitsmethoden:

Der zweite Teil der praktischen Untersuchungen galt den optischen Daten, vor allem dem Brechungsexponenten, da es ja das Ziel der Arbeit ist, eine Abhängigkeit der Optik der untersuchten Granate von ihrem Chemismus aufzustellen.

Die Bestimmung des Brechungsexponenten und der Dispersion gestaltete sich bei dem untersuchten Material ziemlich schwierig, da die gefärbten Granate das Licht nur schwach durchlassen. Durch die Messungen soll festgestellt werden, in welchem Sinne sich der Brechungsexponent ändert, wenn das Aluminium durch Eisen ersetzt wird. Eine theoretische Berechnung mit Hilfe der Brechungsexponenten der reinen Endglieder [11]) ergab, daß ein Prozent Eisen an der Stelle der Tonerde den Brechungsindex um + 0,0050911 (Δn) ändert. Da die Richtigkeit dieser Größe durch die empirischen Untersuchungen geprüft werden soll, muß die Fehlergrenze möglichst in dieser Größenordnung liegen. Dies ist nur mit Messungen am Goniometer oder mit Hilfe des Totalreflektometers von Kohlrausch möglich. Die letzte Methode schaltete sich aber von selber aus, da die Brechungsexponenten so hoch sind, daß es an der passenden Einbettungsflüssigkeit fehlt.

Für die Messungen am Goniometer sind Prismen nötig, die nach Angaben in der mikroskopischen Physiographie von Rosenbusch-Wülfing (27) einen unteren Grenzwinkel von 39° haben müssen. Bei den dunkel gefärbten Granaten ist jedoch die Absorption so stark, daß die Winkel der minimalen Ablenkung nur noch äußerst schwer genau zu messen ist, bei den schwarzen Titanmelaniten und dem Melanit von Bischoffingen war sie überhaupt unmöglich, da die Prismen das Licht nicht mehr durchließen. Auch von der äußeren Schale des Melanits von Schwarzenberg ließ sich der Brechungsindex nicht bestimmen, da von den dünnen Blättchen kein Prisma angefertigt werden konnte. Hier könnte die Bestimmung nach der Becke'schen Methode erfolgen. Sie ist aber nicht verwendet worden, da sie die geforderte Genauigkeit nicht liefert.

Um aber trotzdem einen Einfluß des Chemismus auf die Optik nachweisen zu können, wurde — wie es schon Zedlitz in seinen Arbeiten über die Titan-Melanite getan hat — die Gitterkonstante bestimmt. Sie liefert, wie der praktische Teil und seine Auswertung zeigt, einen vollen

---

11) Brechungsexponent des reinen Melanits = 1,895, des reinen Grossular = 1,735. Die Differenz beträgt 0,160; 0,160 dividiert durch 31,429 (Proz. Eisen im reinen Melanit) = 0,0050911.

Ersatz für den Brechungsexponenten, wobei gleichzeitig nachgewiesen werden konnte (s. S. 58), daß eine direkte Abhängigkeit des Brechungsexponenten von der Gitterkonstanten besteht.

Für die Bestimmung der Gitterkonstanten gilt dasselbe, was schon beim Brechungsexponenten über die Fehlergrenze gesagt wurde. Hier beträgt die theoretische Aufweitung des Gitters durch ein Prozent Eisen an Stelle der Tonerde 0,00614 Å. E. (Δa). Dieser Wert wurde aus den Gitterkonstanten der reinen Endglieder, die Menzer angibt, berechnet. E. Menzer, der wohl die grundlegende Arbeit über die Struktur der Granate geschrieben hat, erreicht bei seinen Bestimmungen eine Genauigkeit von ± 0,003. Die hier erreichte Genauigkeit lag bei größtmöglicher Ausschaltung der Fehlerquellen bei ± 0,006. Im Folgenden sind die Aufnahmebedingungen und die Art der Auswertung, die zur Bestimmung der Fehlergrenze führten, angegeben.

Aufnahmebedingungen:

Die Gitterkonstantenbestimmung erfolgte auf Grund von Debye Scherrer-Aufnahmen. Als Antikathode diente Kupfer. Die Aufnahmen wurden in einer Siemens-Kamera von 57,3 cm Durchmesser durchgeführt. Diese Kamera hat den Vorzug, daß die Filme — verwendet wurden doppelseitig begossene Doneo-Röntgenfilme im Format 4,0×18 cm —, von außen angelegt werden können, wo sie mit Hilfe von zwei Gummiringen gleichmäßig und allseitig fest angepreßt werden. Bei der ersten Aufnahmeserie wurde das im Achatmörser aufs feinste gepulverte Material[12]) in Markröhrchen von ca. 1 mm Durchmesser gebracht. Bei einer Wiederholung der Aufnahmen standen dieselben Röhrchen nur mit einem Durchmesser von 0,3 mm zur Verfügung, wodurch kontrastreichere Aufnahmen mit dünneren Linien erreicht wurden. Die Stäbchendicke war so gleichmäßig, daß so ohne eine besondere Stäbchendickenkorrektur wohl die größte Genauigkeit bei derartigen Aufnahmen erzielt werden kann. Die Belichtungsdauer stieg wegen des hohen Alters der Röhre auf ca. 12 Stunden, was aber der Genauigkeit der Aufnahmen keinen Abbruch tut. Von jedem Granat wurden zwei Aufnahmen gemacht, von denen diejenige zur Vermessung kam, die die beste Aufspaltung in α_1 und α_2 Linien zeigte.

Auswertung:

Der größte Fehler, der beim Auswerten eines Filmes entstehen kann, ist der Meßfehler. Deshalb wurde auf eine möglichst genaue Ausmessung der Filme (auf 0,02 mm) allergrößter Wert gelegt. Sie erfolgte mit Hilfe eines Komparators bei einer $6^1/_2$ fachen Vergrößerung. Um das Licht möglichst gleichförmig auf den Film gelangen zu lassen, war eine Milchglasscheibe untergelegt worden, die gleichzeitig die Kontraste erhöhte. Jeder Film wurde so dreimal ausgemessen, und dann der Mittelwert für die Berechnung verwendet. Um auch den Fehler, der durch die Filmkontrak-

[12]) Verwendet wurde das gleiche Material, das auch analysiert wurde.

on entsteht, möglichst klein zu halten, wurde die Kamera mit Kochsalz eeicht. Die Filmkontraktion betrug ungefähr 0,25 Prozent. Um auch den ehler zu vermeiden, der durch eine ungleichmäßige Schrumpfung hätte ntstehen können, wurde der Film umgekehrt eingelegt, so daß die rückärts reflektierten Strahlen, die die schärfsten Linien geben, und gleichzeitig die Aufspaltung in α_1 und α_2 Linien zeigen, in der Mitte des Filmes egen (Abb. 9).

Die gemessenen Werte entsprechen dann den 180—x Werten. Nach der enauen Ausmessung des Films unter Ausschaltung der genannten Fehler rfolgte die Berechnung der Gitterkonstanten nach der Formel für das ubische System:

$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4\,a^2} \cdot (h^2 + k^2 + l^2)$$

daraus ergibt sich: $\frac{\lambda^2}{4\,a^2} = F$

= gemeinsamer Faktor. $4a^2 = \frac{\lambda^2}{F}$

ür die Wellenlängen wurden folgende Größen eingesetzt:

$\lambda_1 = 1{,}537$
$\lambda_2 = 1{,}541$

Bevor ich nun auf die Einzelbesprechung der untersuchten Granate ingehe, möchte ich Herrn Prof. Dr. M. v. Stackelberg für seine reundliche Unterstützung bei der Anfertigung und Auswertung der ilme meinen aufrichtigen Dank sagen. Seine große Erfahrung auf dem ebiet der röntgenografischen Untersuchung von Kristallen ist mir stets ine große Hilfe gewesen.

5. Optische und röntgenografische Einzeluntersuchungen:

Hier erfolgt die Angabe der Ergebnisse, die bei den optischen und öntgenografischen Untersuchungen der auf Seite 10 angeführten Granate ermittelt wurden.

A) Melanit von Rézbánya, Ungarn.

Der Melanit von Rébánya gehört zu den Granaten, von denen Brechungsexponent und Gitterkonstante bestimmt werden konnte. Für die estimmung des Brechungsexponenten wurde ein Prisma mit einem Winkel on 42° 35' 30" verwandt. Zuerst wurde der Brechungsindex für Natrium-Licht bestimmt, und zwar erfolgte eine 6malige Messung. Die Werte kamen alle zur Berechnung. Angegeben ist dann der Mittelwert und ie mittlere Abweichung. Außerdem sind noch die Brechungsexponenten ür Lithium-Licht und Thallium-Licht gemessen worden. Dabei ergaben ich nachstehende Mittelwerte:

Abbildung 9: Deybe-Scherrer Aufnahme des Melanits von Sterling Hill, mit deutlicher Aufspaltung in α_1 und α_2 Linien.

$$n_{Li} = 1{,}8786 \pm 0{,}003$$
$$n_{Na} = 1{,}8887 \pm 0{,}002$$
$$n_{Tl} = 1{,}8994 \pm 0{,}0025$$

Die Dispersion ist:

$$nLi - nTl = 0{,}0208$$

Sie entspricht der in der Literatur angegebenen Größenordnung. Zur Kontrolle der gemessenen Werte wurden die theoretischen berechnet, und zwar nach derselben Methode, die auch zur Berechnung der theoretischen Dichten verwandt wurde. Die Formel heißt hier:

$$n = \frac{n_1 \cdot v_1 + n_2 \cdot v_2 + n_3 \cdot v_3 + \cdots}{v_1 + v_2 + v_3 + \cdots}$$

wobei dann $v_1 + v_2 + v_3 + \cdots$ jeweils gleich 100 wird. Sie wurde der mikroskopischen Physiographie von Rosenbusch-Wülfing (Bd. II) entnommen. Die gemessenen und berechneten Werte stimmen gut überein.

n_{Na} gemessen $= 1{,}8887 \pm 0{,}002$
n berechnet $= 1{,}8898$
n berechnet aus $\Delta n = 1{,}8939$

Bestimmung der Gitterkonstanten:

Unter den oben genannten Aufnahme- und Ausmessungs-Bedingungen gelangte dann die Gitterkonstante zur Bestimmung.

Die ausgemessenen Werte sind im folgenden für den Melanit von Rézbánya ausführlich angeführt. Da bei den weiteren Bestimmungen nach der gleichen Weise verfahren wurde, sind dort nur noch die wesentlichen Werte angegeben.

Tabelle 15.

gesch. Intensität:	2s	ϑ	$\sin^2\vartheta$	$F \cdot h^2 + k^2 + l^2$
st	140,6	70,47	888,2	$216 \cdot 4{,}112$ (α_1)
s	140,9	70,86	892,4	$216 \cdot 4{,}1315$ (α_2)
s	138,65	69,50	877,3	$212 \cdot 4{,}13$
ss	136,158	68,25	862,6	$208 \cdot 4{,}14$
ms	125,69	63,00	793,9	$192 \cdot 4{,}13$
s	121,10	60,70	760,5	$184 \cdot 4{,}13$
ms	119,03	59,65	744,6	$180 \cdot 4{,}14$
mst	105,43	52,85	635,4	$152 \cdot 4{,}18$
s	103,14	51,70	615,9	$148 \cdot 4{,}16$
ms	100,947	50,60	597,1	$144 \cdot 4{,}14$
m	93,466	46,85	532,3	$128 \cdot 4{,}16$
m	89,675	44,95	499,1	$120 \cdot 4{,}16$
m	87,78	44,00	482,55	$116 \cdot 4{,}16$
s	74,41	37,30	367,2	$88 \cdot 4{,}17$
sm	72,61	36,40	352,1	$84 \cdot 4{,}19$
s	70,62	35,40	335,5	$80 \cdot 4{,}21$
ss	62,64	31,40	271,4	$64 \cdot 4{,}24$
st	57,95	29,05	235,7	$56 \cdot 4{,}22$
sm	55,75	27,95	219,9	$52 \cdot 4{,}24$
ss	53,46	26,80	203,3	$46 \cdot 4{,}32$
mst	37,20	18,65	102,5	$24 \cdot 4{,}29$
m	33,91	17,00	85,48	$20 \cdot 4{,}32$
m	30,52	15,30	69,64	$16 \cdot 4{,}30$

Aus den Werten: $\alpha_1 = 216 \cdot 4{,}112$
$\alpha_2 = 216 \cdot 4{,}1315$

wurde die Gitterkonstante berechnet.

$$216\,\alpha_1 : 4a^2 = \frac{\lambda^2}{F} = \frac{2{,}3624}{4{,}112} \quad a = 12{,}001 \text{ Å. E.}$$

$$216\,\alpha_2 : 4a^2 = \frac{\lambda^2}{F} = \frac{2{,}3747}{4{,}1315} \quad a = 12{,}001 \text{ Å. E.}$$

$$\begin{array}{lll} 216\ \alpha_1 : a = 12{,}001 & \text{Å. E.} & \\ 216\ \alpha_2 : a = 12{,}001 & \text{Å. E.} & \\ \hline a = 12{,}001 & & 0{,}006 \text{ Å. E.} \end{array}$$

Entsprechend der Berechnung der theoretischen Dichte und des theoretischen Brechungsexponenten wurde auch die Gitterkonstante aus den Werten, die Menzer angibt, berechnet.

Werte für die Gitterkonstante der reinen Endglieder (n. Menzer):

Melanit	12,033 Å. E.
Grossular	11,840 Å. E.
Almandin	11,521 Å. E
Spessartin	11,603 Å. E.
Pyrop	11,512 Å. E.

Die berechneten und die gemessenen Werte stimmen in allen Fällen gut überein:

a gemessen	= 12,001	± 0,005	Å. E.
a berechnet	= 11,975		Å. E.
a berechnet aus Δ a	= 12,00		Å. E.

Als letztes wurde noch die Dichte des Elementarbereiches mit Hilfe der Gitterkonstanten und der chemischen Analyse berechnet. Dies erfolgte nach der Formel:

$$D = \frac{\text{Gewicht}}{\text{Volumen}} = \frac{\Sigma\ (\text{Zahl der Oxydgewichte})}{a^3 \cdot N}$$

$$D = \frac{\Sigma\ (\text{Zahl der Oxydgewichte}) \cdot 1{,}650}{a^3}$$

Die dem Melanit von Rézbánya zukommenden Werte, entsprechend den Molekularverhältnissen 3:1:3 in die Gleichung eingesetzt, ergeben folgendes:

$$D = \frac{2{,}9353\ CaO + 0{,}00419\ FeO + 0{,}04061\ MnO +}{a^3}$$

$$\frac{+ 2{,}9866\ Fe_2O_3 + 0{,}0134\ Al_2O_3 + 3\ SiO_2) : 1{,}650}{a^3}$$

Daraus ergibt sich eine Dichte von 3,885, wobei zu bemerken ist, daß jeweils fünf Granatmoleküle in einem Elementarbereich vorhanden sind.

Da Menzer auch mit Hilfe der Gitterkonstanten die röntgenografische Dichte berechnete, ermöglicht sich hier ebenfalls die Berechnung der theoretischen Dichte des Elementarbereichs. Von folgenden Dichten wurde dabei ausgegangen:

Melanit	3,871
Grossular	3,605
Almandin	4,235
Spessartin	4,197
Pyrop	3,732

Die Änderung der Dichte betrug in diesem Falle für ein Prozent Eisen an Stelle der Tonerde 0,008464 = Δ RD.

D. d. E. B. berechnet	= 3,875
D. d. E. B. berechnet aus Δ Rd	= 3,869
D. d. E. B. bestimmt	= 3,885

B. Melanit von Bischoffingen, Kaiserstuhl.

Schon bei der Besprechung der Analysenergebnisse ist erwähnt worden, daß der Melanit von Bischoffingen tief dunkel- bis schwarz-braun gefärbt ist. Aus diesem Grunde ließ sich eine Bestimmung des Brechungsexponenten mit Hilfe der minimalen Ablenkung nicht durchführen. Folglich bleibt nur noch die röntgenografische Untersuchung übrig, die zu nachstehendem Ergebnis führte:

Tabelle 16.

2 s	ϑ	$\sin^2 \vartheta$	$F \cdot (h^2 + k^2 + l^2)$
140,13	70,24	885,65	$4{,}103 \cdot 216$ (α_1)
140,982	70,67	890,40	$4{,}1224 \cdot 216$ (α_2)

$$216\ \alpha_1 : 4a^2 = \frac{2{,}3624}{4{,}103};\ a = 12{,}003\ \text{Å. E.}$$

$$216\ \alpha_2 : 4a^2 = \frac{2{,}3747}{4{,}1224};\ a = 12{,}013\ \text{Å. E.}$$

$$216\ \alpha_1 : a = 12{,}003\ \text{Å. E.}$$
$$216\ \alpha_2 : a = 12{,}013\ \text{Å. E.}$$
$$a = 12{,}008 \pm 0{,}006\ \text{Å. E.}$$

Die berechneten Werte zeigen wiederum eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen:

a bestimmt	= 12,008 ±	0,006	Å. E.
a berechnet	= 11,999		Å. E.
a berechnet aus Δ	= 12,006		Å. E.

Unter Anwendung der gefundenen Gitterkonstanten erfolgte dann die Berechnung der Dichte des Elementarbereiches. Sie ergab folgenden Wert:

D. d. E. B. bestimmt	= 3,922
D. d. E. B. berechnet	= 3,897
D. d. E. B. berechn. aus Δ_{RD}	= 3,905

C) Melanit von Ehrenfriedersdorf:

Als erstes kam beim Melanit von Ehrenfriedersdorf der Brechungsindex zur Bestimmung. Das Prisma, welches einen Winkel von 44° 58' hatte, zeigt beim Strahlendurchgang den zonaren Aufbau des Kristalls, der sich schon äußerlich durch geringe Farbänderung bemerkbar gemacht hatte.

Für die 3 Wellenlängen ergaben sich die Brechungsexponenten:

$$n_{Li} = 1{,}8673 \pm 0{,}004$$
$$n_{Na} = 1{,}8789 \pm 0{,}002$$
$$n_{Tl} = 1{,}8917 \pm 0{,}005$$

Daraus ergibt sich die Dispersion:

$$n_{Li} - n_{Tl} = 0{,}0244$$

Die theoretisch berechneten Werte zeigten eine auffallend gute Übereinstimmung mit den gemessenen:

n_{Na} gemessen $= 1{,}8789 \pm 0{,}002$
n berechnet $= 1{,}8820$
n berechn. aus Δ n $= 1{,}8797$

Röntgenografische Untersuchung:

Der zur Bestimmung der Gitterkonstanten vermessene Film ergab die folgenden Werte:

Tabelle 17.

2 s	ϑ	$\sin^2 \vartheta$	$F \cdot (h^2 + k^2 + l^2)$
139,984	70,179	885,10	4,0977 : 216 (α_1)
141,207	70,780	891,60	4,128 · 216 (α_2)

$$216\ \alpha_1 : 4a^2 = \frac{2{,}3624}{4{,}0977};\ a = 12{,}005\ \text{Å. E.}$$

$$216\ \alpha_2 : 4a^2 = \frac{2{,}3747}{4{,}128};\ a = 12{,}006\ \text{Å. E.}$$

$216\ \alpha_1 : a = 12{,}005$ Å. E.
$216\ \alpha_2 : a = 12{,}006$ Å. E.
$a = 12{,}0055 \pm 0{,}006$ Å. E.

Die Berechnung der theoretischen Werte im Vergleich mit den bestimmten ergab:

a bestimmt $= 12{,}005 \pm 0{,}006$ Å. E.
a berechnet $= 12{,}00$ Å. E.
a berechnet aus $\Delta a = 12{,}0013$ Å. E.

Die mit Hilfe der Gitterkonstanten und der weiter oben angegebenen Formel berechnete Dichte des Elementarbereiches war:

D. d. E. B. bestimmt $= 3{,}864$
D. d. E. B. berechnet $= 3{,}854$
D. d. E. B. berechn. aus $\Delta_{RD} = 3{,}841$

D. Melanit von Schwarzenberg:

Ebenso wie bei der chemischen Untersuchung konnte auch hier die äußere Schale getrennt vom Kern behandelt werden.

1. Melanit Schwarzenberg, äußere Schale:

Schon bei der Besprechung der optischen Arbeitsmethoden wurde darauf hingewiesen, daß aus den dünnen Blättchen der äußeren Schale keine Prismen zur Bestimmung des Brechungsexponenten angefertigt werden konnten. Es blieb also nur die röntgenografische Untersuchung übrig. Der hierbei vermessene Film ergab folgende Werte:

Tabelle 18.

2 s	ϑ	$\sin^2\vartheta$	$F \cdot (h^2 + k^2 + l^2)$
139,431	69,89	883,47	$4{,}092 \cdot 216$ (α_1)
140,80	70,58	883,30	$4{,}112 \cdot 216$ (α_2)

$$216\ \alpha_1 : 4a^2 = \frac{2{,}3624}{4{,}092};\ a = 12{,}014\ \text{Å. E.}$$

$$216\ \alpha_2 : 4a^2 = \frac{2{,}3747}{4{,}112};\ a = 12{,}015\ \text{Å. E.}$$

$$216\ \alpha_1 : a = 12{,}014\ \text{Å. E.}$$
$$216\ \alpha_2 : a = 12{,}015\ \text{Å. E.}$$
$$a = 12{,}0145 \pm 0{,}006\ \text{Å. E.}$$

Mit den theoretisch berechneten Werten ergab sich eine gute Übereinstimmung:

a bestimmt	=	12,0145 ± 0,006	Å. E.
a berechnet	=	12,0128	Å. E.
a berechnet aus Δ_a	=	12,012	Å. E.

Nach der bekannten Formel und der bestimmten Gitterkonstanten wurde die röntgenografische Dichte ermittelt und auch berechnet:

D. d. E. B. bestimmt	=	3,8536
D. d. E. B. berechnet	=	3,8713
D. d. E. B. berechn. aus Δ_{RD}	=	3,864

2. Melanit von Schwarzenberg, innerer Kern:

Die Bestimmung des Brechungsexponenten war wegen der schon erwähnten starken Verunreinigung des Kristalls besonders schwierig. Aus diesem Grunde wurde das Prisma (Prismenwinkel 42° 20') anstatt 6 mal 10 mal und zwar an verschiedenen Tagen vermessen. Die gefundenen Werte gemittelt, ergaben die unten angeführten Daten für die einzelnen Wellenlängen:

n_{Li}	= 1,8276	± 0,004
n_{Na}	= 1,8349	± 0,004
n_{Tl}	= 1,850	± 0,003

Die Dispersion beträgt: $n_{Li} - n_{Tl} = 0{,}0224$

Die Brechungsexponenten wurden wieder theoretisch errechnet, und mit den empirisch ermittelten verglichen:

n_{Na} bestimmt $= 1{,}835 \pm 0{,}004$
n berechnet $= 1{,}8349$
n berechnet aus Δ n $= 1{,}8432$

Röntgenografische Untersuchung:

Die Berechnung der Gitterkonstanten führte zu folgenden Werten:

Tabelle 19.

2 s	ϑ	$\sin^2 \vartheta$	$F \cdot (h^2 + k^2 + l^2)$
141,604	71,03	894,45	$4{,}141 \cdot 216$ (α_1)
143,17	71,77	901,10	$4{,}172 \cdot 216$ (α_2)

$$216\ \alpha_1 : 4a^2 = \frac{2{,}3624}{4{,}141}\ ; a = 11{,}958\ \text{Å. E.}$$

$$216\ \alpha_2 : 4a^2 = \frac{2{,}3747}{4{,}172}\ ; a = 11{,}959\ \text{Å. E.}$$

$216\ \alpha_1$: a = 11,958 Å. E.
$216\ \alpha_2$: a = 11,959 Å. E.
a = 11,9585 $\pm$ 0,006 Å. E.

Die zum Vergleich errechneten theoretischen Werte ergaben eine besonders gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten:

a bestimmt $= 11{,}9585 \pm 0{,}006$ Å. E.
a berechnet $= 11{,}9477$ Å. E.
a berechnet aus $\Delta_a = 11{,}9585$ Å. E.

Nach der bekannten Formel wurde aus der Gitterkonstanten und der chemischen Analyse die Dichte des Elementarbereichs ermittelt.

D. d. E. B. bestimmt $= 3{,}826$
D. d. E. B. berechnet $= 3{,}7918$
D. d. E. B. berechn. aus $\Delta_{RD} = 3{,}805$

E. Melanit von Breitenbrunn:

Beim Melanit von Breitenbrunn konnten sowohl Brechungsexponent als auch Gitterkonstante bestimmt werden.

Für die Untersuchung am Goniometer kam ein Prisma mit einem Winkel von 39° 38' zur Vermessung. Wegen der starken Dunkelfärbung des Granaten war es nötig, so nahe an den Grenzwinkel heranzugehen; ein größerer Winkel hätte eine stärkere Absorption des Lichts zur Folge gehabt und so die Meßschwierigkeiten erhöht.

Für die 3 in Frage kommenden Wellenlängen waren die Indices:

$n_{Li} = 1{,}855 \pm 0{,}002$
$n_{Na} = 1{,}864 \pm 0{,}002$
$n_{Tl} = 1{,}874 \pm 0{,}003$

Aus den Werten ergibt sich eine Dispersion von: $n_{Li} - n_{Tl} = 0{,}0194$

Die Übereinstimmung der empirischen Werte mit den theoretischen war gut:

n_{Na} empirisch	$= 1{,}864 \pm 0{,}002$
n berechnet	$= 1{,}8657$
n berechnet aus Δ n	$= 1{,}8657$

Röntgenografische Untersuchung:

Tabelle 20.

2 s	ϑ	$\sin^2 \vartheta$	$F \cdot (h^2 + k^2 + l^2)$
140,45	70,40	887,7	$4{,}106 \cdot 216$ α_1
141,43	70,89	892,9	$4{,}134 \cdot 216$ α_2

$$216\ \alpha_1 : 4a^2 = \frac{2{,}3624}{4{,}104}\ ;\ a = 11{,}985\ \text{Å. E.}$$

$$216\ \alpha_2 : 4a^2 = \frac{2{,}3747}{4{,}134}\ ;\ a = 11{,}9845\ \text{Å. E.}$$

$$216\ \alpha_1 : a = 11{,}985\ \text{Å. E.}$$
$$216\ \alpha_2 : a = 11{,}9845\ \text{Å. E.}$$
$$a = 11{,}98475 \pm 0{,}006\ \text{Å. E.}$$

Die berechneten und die interpolierten Werte stimmen auch hier gut mit den empirischen überein.

a empirisch	$= 11{,}985 \pm 0{,}006$ Å. E.
a berechnet	$= 11{,}9879$
a berechnet aus Δ_a	$= 11{,}9873$

Mit Hilfe der Gitterkonstanten und der bekannten Formel ließ sich wiederum die Dichte des Elementarbereiches ermitteln:

D. d. E. B. empirisch	$= 3{,}859$
D. d. E. B. berechnet	$= 3{,}837$
D. d. E. B. berechn. aus Δ_{RD}	$= 3{,}836$

F) Titanmelanit von Sterling Hill, New Jersey:

Bei den Titanmelaniten mußte auf die direkte Bestimmung des Brechungsexponenten verzichtet werden, weil die versuchsweise angefertigten Prismen das Licht nicht durchließen.

Weiter soll für die drei Titanmelanite vorausgeschickt werden, daß die bis jetzt angewandte Methode zur Berechnung der theoretischen optischen Daten keine Verwendung finden kann, da das reine Endglied und seine optischen Daten bisher unbekannt sind. Der höchste in einem Titanmelanit nachgewiesene Titangehalt, der im Molekularverhältnis der bekannten Granatformel steht, ist 12,77 Prozent (Titanmelanit von Kuusamo, Analyse von Kunitz). Die Zusammensetzung des reinen Titanmelanits $3\,CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3\,TiO_2$, die in diesem Zusammenhang unter der Annahme, daß das Titan nur die Kieselsäure vertritt, berechnet wurde, entspräche aber einem Titangehalt von 42,23 Prozent Titanoxyd.

Reiner Titanmelanit:

CaO	=	29,63%
Fe_2O_3	=	28,20%
TiO_2	=	42,32%
		100,15%

$3\,R_2O$	:	R_2O_3	:	$3\,TiO_2$
0,5285	:	0,1765	:	0,5285
3	:	1	:	3

Um eine Änderung der optischen Größen beim Eintritt von Titan an die Stelle der Kieselsäure ermitteln zu können, wurde von den in ihrer chemischen Zusammensetzung bekannten Titanmelaniten ausgegangen.. Bei ihnen wurden die empirisch bestimmten optischen Größen mit den ohne Titan-Gehalt errechneten in Vergleich gesetzt und die jeweilige Änderung für ein Prozent Titan ermittelt. (Die Berechnung der Daten ohne Titan-Gehalt erfolgte nach derselben Methode, nach der auf Seite 23 die Änderung der Dichte beim Eintritt von Eisen an Stelle der Tonerde ermittelt wurde.)

Der Titanmelanit von Magnet Cove (Analyse Kunitz) besitzt 8,7 Prozent Titanoxyd, wobei der Brechungsexponent die Größe 1,9450 besitzt. Ohne Titan errechnet sich der Brechungsexponent zu 1,8507. Aus der Differenz der beiden Werte ergibt sich die Änderung des Brechungsexponenten für 8,7 Prozent Titangehalt.

n empirisch mit TiO_2	=	1,9450
n berechnet ohne TiO_2	=	1,8507
Differenz	=	0,0943

Die Änderung des Brechungsexponenten für diese Zusammensetzung ist für je ein Prozent gleich 0,010838.

Aus den ersten fünf bei Kunitz angegebenen Analysen und den dazugehörigen Brechungsindices wurde eine mittlere Änderung berechnet. Dies war möglich, weil die ausgeführten Berechnungen für die verschiedenen chemischen Zusammensetzungen so gut übereinstimmten, daß sie miteinander verglichen werden konnten. Ein Prozent Titan ändert demnach den Brechungsexponenten durchschnittlich um 0,01095 ± 0,0017. Dieser Wert wird als Δn bezeichnet.

Mit Hilfe dieser Größe läßt sich der voraussichtliche Brechungsexponent des reinen Titanmelanits zu 2,35741 berechnen. Er ergibt sich aus folgendem:

42,23 · 0,0109497	= 0,46241
n Melanit	= 1,895
+ Titanaufweitung	= 0,46241
	2,35741
n Titanmelanit	= 2,35741

Dieser Brechungsexponent hat natürlich nur dann seine Gültigkeit, wenn die Änderung durch Titan entsprechend der durch Eisen linear verläuft.

Nach der gleichen Methode wurde die Aufweitung der Gitterkonstanten durch Titan ermittelt. Aus den Gitterkonstanten, die Zedlitz für einige Titanmelanite bestimmte, und die Kunitz bei seinen Analysen angibt, wird sie zu 0,015337 Å. E. (Δ a) ermittelt. Unter der Annahme, daß auch hier die Änderung linear verläuft, ergibt sich folgende Gitterkonstante:

$$42{,}230 \cdot 0{,}015337 = 0{,}6477 = \Delta a$$
$$a \text{ Melanit} = 12{,}033$$
$$+ \text{ Titanaufweitung} = 0{,}6477$$
$$a = 12{,}6807$$

a Titanmelanit $= 12{,}6807$

Der Vollständigkeit halber wurde trotz der nicht allzu großen Genauigkeit der Dichtebestimmung auch die Dichte des Elementarbereichs für den theoretischen Titanmelanit errechnet. Die dazu notwendigen empirischen röntgenografischen Dichten konnten aus den Analysen von Kunitz ermittelt werden. Außerdem kamen noch die eigenen Analysenergebnisse bei der Berechnung zur Anwendung.

Ein Prozent TiO_2 erhöht nach den Berechnungen die Dichte um 0,009956 $= \Delta$ RD.

$$42{,}230 \cdot 0{,}009956 = 0{,}42045$$

D. d. E. B. Melanit $= 3{,}871$ (Menzer)
+Gew.-Zunahme durch TiO_2 $= 0{,}42045$
D. d. E. B. $= 4{,}29145$

D. d. E. B. Titanmelanit $= 4{,}29145$

Röntgenografische Untersuchung:

Tabelle 21.

2 s	ϑ	$\sin^2 \vartheta$	$F \cdot (h^2 \cdot k^2 \cdot l^2)$
141,2	70,70	890,70	$4{,}113 \cdot 216$ α_1
141,76	71,06	894,70	$4{,}142 \cdot 216$ α_2
138,24	69,34	871,55	$4{,}112 \cdot 212$ α_1
138,84	69,59	878,50	$4{,}144 \cdot 212$ α_2

$216\ \alpha_1 : 4a^2 = \frac{2{,}3624}{4{,}113}$; a = 11,9850 Å. E.

$216\ \alpha_2 : 4a^2 = \frac{2{,}3747}{4{,}142}$; a = 11,9866 Å. E.

$212\ \alpha_1 : 4a^2 = \frac{2{,}3624}{4{,}112}$; a = 11,9860 Å. E.

$212\ \alpha_2 : 4a^2 = \frac{2{,}3747}{4{,}144}$; a = 11,9860 Å. E.

216 α_1 : a = 11,985 Å. E.
216 α_2 : a = 11,987 Å. E.
212 α_1 : a = 11,986 Å. E.
212 α_2 : a = 11,986 Å. E.

a = 11,986 $\pm$ 0,005 Å. E.

Beim Vergleich mit den theoretischen Werten zeigte sich eine gute Übereinstimmung:

a empirisch = 11,986 ± 0,006 Å. E.
a berechnet = 11,982 Å. E.
a berechnet aus Δa = 11,991 Å. E.

Aus der Gitterkonstanten und der Analyse wurde die Dichte des Elementarbereiches berechnet:

D. d. E. B. empirisch = 3,8770
D. d. E. B. berechnet = 3,8850
D. d. E. B. berechn. aus Δ_{RD} = 3,9142

G) Titanmelanit von Sparta, New Jersey:

Der vermessene Film zeigte wiederum sehr gut aufgespaltene Linien. Das Ergebnis war folgendes:

Tabelle 22.

2 s	ϑ	$\sin^2 \vartheta$	$F \cdot (h^2 \cdot k^2 \cdot l^2)$
139,947	70,15	884,65	4,09565 · 216 α_1
141,914	71,85	902,90	4,1801 · 216 α_2
138,170	69,31	873,20	4,1093 · 212 α_1

216 α_1 : $4a^2 = \frac{2,3624}{4,0956}$; a = 11,995 Å. E.

216 α_2 : $4a^2 = \frac{2,3747}{4,1801}$; a = 11,980 Å. E.

212 α_1 : $4a^2 = \frac{2,3624}{4,1093}$; a = 11,989 Å. E.

216 α_1 : a = 11,995 Å. E.
216 α_2 : a = 11,980 Å. E.
212 α_1 : a = 11,989 Å. E.
a = 11,988 ± 0,006 Å. E.

Theoretisch wurden folgende Werte ermittelt, und mit den empirischen in Vergleich gesetzt:

a empirisch = 11,988 ± 0,006 Å. E.
a berechnet = 11,987
a berechnet aus Δa = 11,987

Aus der Analyse und der Gitterkonstante wurde die Dichte des Elementarbereichs ermittelt. Außerdem wurde diese Dichte auch theoretisch berechnet.

D. d. E. B. empirisch = 3,856
D. d. E. B. berechnet = 3,8533
D. d. E. B. berechn. aus Δ_{RD} = 3,8553

H) Titanmelanit von Franklin, New Jersey:

Der vom Melanit von Franklin angefertigte Film führte zu folgenden Meßergebnissen:

Tabelle 23.

2 s	ϑ	$\sin^2 \vartheta$	$F \cdot (h^2 \cdot k^2 \cdot l^2)$
141,78	71,07	894,8	$4{,}1428 \cdot 216$ α_1
142,92	71,64	900,8	$4{,}1702 \cdot 216$ α_2

$$216\ \alpha_1 : 4a^2 = \frac{2{,}3624}{4{,}1428} \quad ; a = 11{,}940\ \text{Å. E.}$$

$$216\ \alpha_2 : 4a^2 = \frac{2{,}3747}{4{,}1702} \quad ; a = 11{,}945\ \text{Å. E.}$$

$$216\ \alpha_1 : a = 11{,}940\ \text{Å. E.}$$
$$216\ \alpha_2 : a = 11{,}945\ \text{Å. E.}$$
$$a = 11{,}9425 \pm 0{,}006\ \text{Å. E.}$$

Neben den empirisch ermittelten Werten wurden noch die theoretischen berechnet:

$$a \text{ empirisch} = 11{,}9425 \pm 0{,}006\ \text{Å. E.}$$
$$a \text{ berechnet} = 11{,}9400$$
$$a \text{ berechnet aus } \Delta_a = 11{,}9424$$

Die nach der angegebenen Formel aus Analyse und Gitterkonstante berechnete Dichte des Elementarbereiches hatte nachstehende Größe:

$$\text{D. d. E. B. empirisch} = 3{,}827$$
$$\text{D. d. E. B. berechnet} = 3{,}822$$
$$\text{D. d. E. B. berechn. aus } \Delta_{RD} = 3{,}8277$$

III. DIE CHEMISCH-OPTISCHEN BEZIEHUNGEN AUF GRUND DER MESSERGEBNISSE.

Mit der Frage einer chemisch-optischen Beziehung am Granat haben sich schon eine ganze Reihe von Arbeiten befaßt, worauf schon in der Einleitung kurz verwiesen wurde. Erwähnt seien hier noch die Untersuchungen von C. Klein (17), der mit seiner Ablehnung der chemisch-optischen Abhängigkeit ganz im Gegensatz zu den in einem späteren Zeitraum durchgeführten Arbeiten von Ford, Philipsborn, Zedlitz und Kunitz steht.

Klein kommt im Laufe seiner Studien über die optischen Anomalien am Granat zu der Annahme, daß diese eine Abhängigkeit der Optik vom Chemismus unmöglich machen. Die Arbeiten von Zedlitz und Kunitz lassen jedoch die angedeuteten Beziehungen erkennen. Von Vorteil ist hierbei, daß man durch die röntgenografische Bestimmung der Gitterkonstante die Möglichkeit besitzt, unter Umständen relativ unabhängig von etwaigen Gitter- und Kristallstörungen eine optische Größe zu ermitteln. Läuft also die Änderung der Gitterkonstanten parallel mit der Änderung der chemischen Zusammensetzung, so kann wohl eine chemisch-optische Abhängigkeit als erwiesen angesehen werden.

Als erster bestimmte Zedlitz die Gitterkonstanten einiger Titanmelanite, und setzte sie in Beziehung zu dem Chemismus. Kunitz, dessen Analysen und Messungen schon oft im Vergleich mit den Arbeiten von Zedlitz erwähnt wurden, verwendet in diesem Zusammenhang den Brechungsexponenten als optische Größe. In beiden Arbeiten sind die Beziehungen grafisch dargestellt worden, und zwar wurden Titangehalt und optische Größe direkt miteinander verglichen. Unberücksichtigt blieb jeweils das isomorphe Mischungsverhältnis, das aber in allen Fällen ein ziemlich verschiedenes war. So kommt es dann zu etwas irreführenden Darstellungen. Entweder sind — wie die Zeichnung von Kunitz bei dem gegebenen Koordinatenmaßstab zeigt — die Abweichungen größer als sie sein dürften (Abb. 10), oder es kommt, wie bei Zedlitz zu einer einfach erstaunlich guten Übereinstimmung (Abb. 11).

Bei genauer Untersuchung stellt sich heraus, daß die Voraussetzungen für eine derartige Darstellung bisher nicht vorlagen. Da die optischen Daten für jede Granatkomponente verschieden sind, geht es nicht an, dem Titan allein eine beeinflussende Wirkung zuzusprechen.

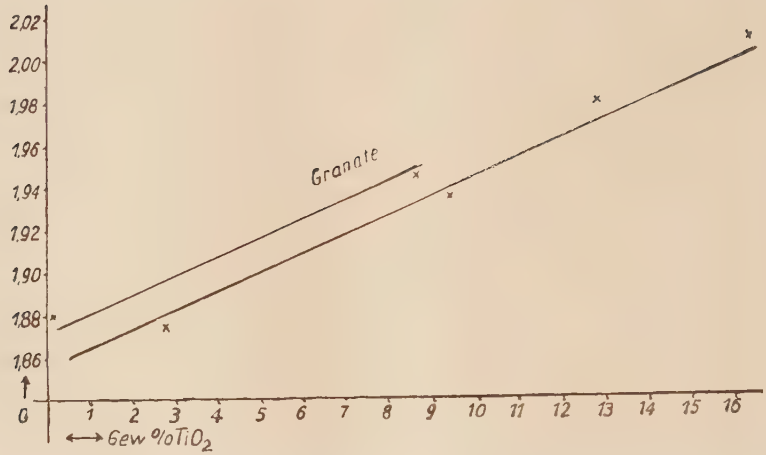


Abbildung 10: Darstellung der chemisch-optischen Beziehungen an einigen Titanmelaniten (K u n i t z.).

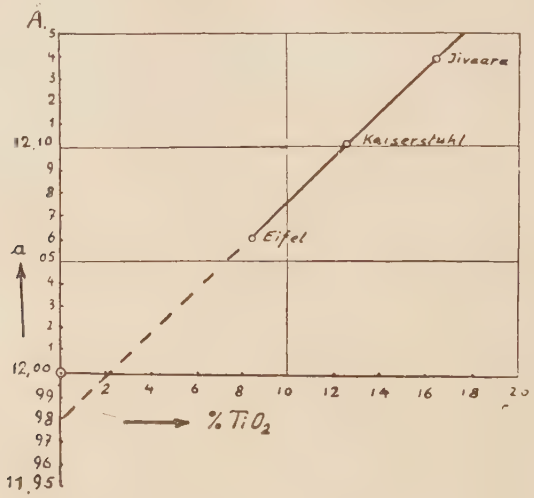


Abbildung 11: Abhängigkeit der Gitterkonstante a vom TiO_2 in verschiedenen Kalkeisengranaten (Z e d l i t z).

Außerdem zeigten die Z e d l i t z 'schen Analysen eine besonders starke Abweichung vom Molekularverhältnis der Granatformel 3:1:3, die wohl auf Verunreinigungen zurückgeführt werden kann. Da es sich hauptsächlich um im Dünnschliff nachgewiesenen Titanit handelt, der den Granaten hier beigemengt ist, wurde versucht, diesen auch röntgenografisch neben Granat im Pulverdiagramm nachzuweisen. Zu diesem Zweck

wurde eine Titanitvergleichsaufnahme hergestellt, und dann versucht, die Titanitlinien im Diagramm des verunreinigten Granats wiederzufinden. Dieser Versuch mißlang. Der Grund dafür liegt unter Umständen in der zu geringen Titanitkonzentration. Sie betrug im Höchstfall 5—7 Prozent. Versuche durch Mischung von Titanit- und Melanitpulver haben aber gezeigt, daß mindestens 10 Prozent Titanit nötig sind, um bei normaler Belichtungsdauer eigene Linien neben denen des Granats hervorzurufen.

A) Chemisch-optische Beziehungen.

Um nun in der vorliegenden Arbeit die im vorigen Abschnitt angeführten Ungenauigkeiten bei der Darstellung der chemisch-optischen Beziehungen zu vermeiden, sollte hier nach einer anderen Methode verfahren werden. Untersucht wurden in diesem Zusammenhang die Zusammenhänge zwischen Brechungsexponent und Chemismus, zwischen Gitterkonstante und Chemismus, wie auch zwischen der Dichte des Elementarbereichs und der chemischen Zusammensetzung.

Da man aber die chemisch-optischen Beziehungen nur dann klar ermitteln kann, wenn sich jeweils nur eine Komponente ändert (z. B. wenn Eisen an die Stelle der Tonerde tritt), muß man zu einer Berechnungsmethode greifen, mit deren Hilfe die in ihrem Prozentgehalt schwankenden, in diesem Zusammenhang unwesentlichen Komponenten ausgeschaltet werden können. Dies ist notwendig, weil die Granate in den meisten Fällen so polynär zusammengesetzt sind, daß man den Einfluß e i n e r chemischen Komponente nur selten direkt angeben kann. Zu erwähnen bleibt noch, daß auch die bisherigen synthetischen Versuche in der Erschließung der hier in Betracht kommenden Zusammenhänge ohne Erfolg geblieben sind.

Um nun trotzdem den Einfluß des Eisens auf die optischen Größen zu ermitteln, wurden von jedem untersuchten Granat die optischen Daten für den Fall berechnet, daß er kein Eisen enthielte, also, daß sämtliche Prozente Melanit durch Grossular ersetzt wären. Die sich dann ergebende Differenz zwischen dem so berechneten und dem durch Messung gefundenen Wert entsprach der Änderung durch Eisen (Δn; Δa; ΔRD).

Aus den bekannten Daten der reinen Endglieder ließ sich die entsprechende Aufweitung auch theoretisch berechnen, worauf bereits im Rahmen der Einzelbesprechung eingegangen wurde. (Seite 23, 27). Grafisch dargestellt ergibt sich hierfür eine Gerade. Zeichnet man in dieses Diagramm auch die empirisch gefundenen Abweichungen von den eisenfreien optischen Größen ein, so kann man sich ein Bild über die Art der chemisch-optischen Abhängigkeit machen.

Unter diesem Gesichtspunkt seien zuerst die vier am Goniometer bestimmten Brechungsexponenten betrachtet. In Tabelle 23 sind die Indices zusammengestellt, und außerdem sind die Änderungen des Brechungsexponenten durch Eisen in jedem Fall mitangegeben worden.

Tabelle 24.

Granat	Gew.-Prozente Eisen	n emp.	n theor.[13])	Δ n aus den emp. Werten berechnet	Δ n theor.
1. Rézbánja	30,12	1,8887	1,8898	0,1525	0,1536
2. Ehrenfriedersd.	28,59	1,8789	1,8820	0,1427	0,1459
3. Schwarzenberg innerer Kern	20,68	1,8350	1,8432	0,0973	0,1054
4. Breitenbrunn	25,225	1,8640	1,8657	0,1269	0,1286

Die grafische Darstellung dieser Beziehungen zeigt die Prozente Eisen als Abszisse und Δ n als Ordinate. (Abb. 12).

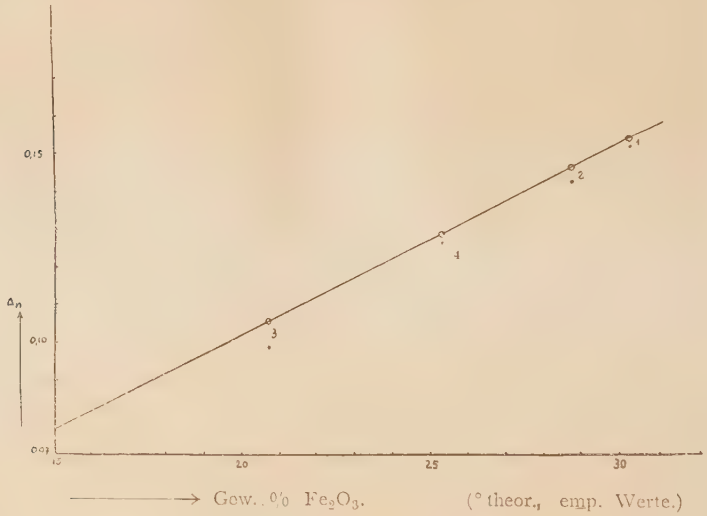


Abbildung 12: Abhängigkeit der Brechungsexponentenänderung vom Eisengehalt.

Schon die Zusammenstellung der Tabelle 23 zeigt, daß die verschiedenen isomorphen Mischungsverhältnisse bei einer grafischen Darstellung mitberücksichtigt werden müssen, denn die Brechungsexponenten von Rézbánya und Ehrenfriedersdorf liegen dichter beieinander, als sie auf Grund des unterschiedlichen Eisengehaltes dürften.

Die grafische Darstellung läßt erkennen, daß innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen die Änderung des Brechungsindex linear verläuft.

Als 2. physikal. Größe betrachten wir die Gitterkonstante. Untersucht wurden die chemisch-optischen Zusammenhänge sowohl für die Isomorphie von Al durch Fe als auch von Si durch Ti.

Zuerst seien die Ergebnisse angeführt, die sich auf Grund der Vertretung von Aluminium durch Eisen ergeben.

[13]) Der theoretische Wert wurde nach der auf S. 23 angegebenen Weise berechnet.

In der Tabelle 25 sind die theoretischen und die empirischen Werte zusammengestellt. Weiter ist die Aufweitung der Gitterkonstanten durch Eisen angegeben. Die Berechnung erfolgte nach derselben Methode, die auch bei der Ermittlung der Änderung des Brechungsexponenten durch Eisen verwandt wurde (s. auch S. 23).

Tabelle 25.

Granat:	Gew.-Prozente Eisen	a emp.	a theor.	Δ a aus den emp. Werten berechnet	Δ a theor.
1. Rézbánja	30,12	12,001	12,000	0,1853	0,1849
2. Bischoffingen	30,005	12,008	12,006	0,1862	0,1842
3. Ehrenfriedersdorf	28,59	12,005	12,0013	0,1797	0,1755
4. Schwarzenberg äuß. Schale	30,14	12,0145	12,012	0,1874	0,1850
5. Schwarzenberg inner. Kern	20,68	11,9585	11,9585	0,1269	0,1269
6. Breitenbrunn	25,225	11,9850	11,9873	0,1524	0,1549

Aus der Tabelle geht klar hervor, daß die Gitterkonstante und der dazugehörige Eisengehalt nicht direkt zueinander in Beziehung zu setzen sind, da die Größe der Gitterkonstanten auch noch abhängig ist von der Menge der außer Grossular und Melanit vorhandenen Komponenten.

Die Daten der Tabelle 25 lassen sich wiederum grafisch darstellen. Auf der Abszisse werden die Prozente Eisen aufgetragen, während die Ordinate über die Gitterkonstantenänderung Δ a Aufschluß gibt.

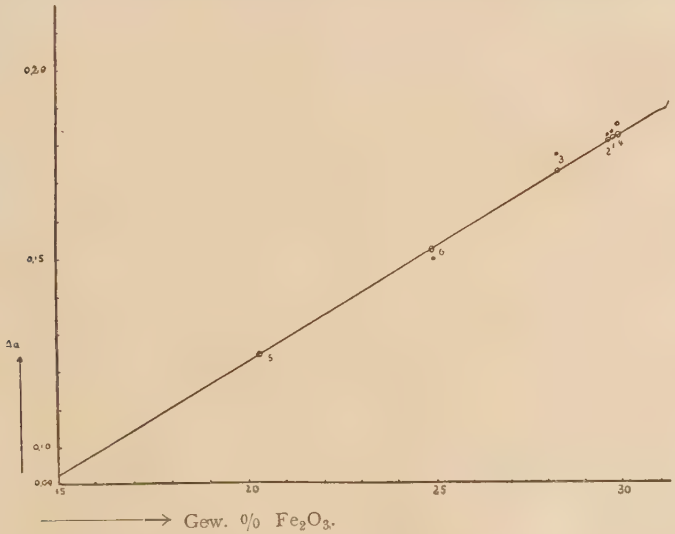


Abbildung 13: Abhängigkeit der Gitterkonstantenaufweitung Δa vom Eisengehalt. (° theoretische Werte; • empirische Werte).

Aus der in Abbildung 13 gegebenen grafischen Darstellung geht hervor, daß die Änderung der Gitterkonstanten bei zunehmendem Eisengehalt linear ansteigt.

Die Abhängigkeit der Gitterkonstanten vom Chemismus läßt sich noch auf eine zweite Weise darstellen, und zwar mit Hilfe der Tetraeder-Projektion von P h i l i p s b o r n. Erst sie dürfte einen Rückschluß von der Optik auf den Chemismus ermöglichen, denn es ist selbstverständlich, daß mit der einfachen Darstellung der Beziehungen zwischen Aufweitung und Eisengehalt, wie sie in der Abbildung 13 gegeben ist, Rückschlüsse auf das isomorphe Mischungsverhältnis nicht möglich sind.

Die Abbildung 14 zeigt in der Übersicht der Lage der geometrischen Orte mit gleicher Gitterkonstanten, die sich zu Flächen mit gleichem Elementarbestand zusaammenschließen. Um nun den Wert der Gitterkonstanten eines polynär zusammengesetzten Granats zu erhalten, wird der Vektor P—P_1 (s. Abb. 14), der durch die Eintragung der chemischen Zusammensetzung (57% Melanit, 29% Grossular, 9% Spessartin und 5% Almandin) gewonnen wird, auf der Linie gleicher Gitterkonstanten, die durch den Punkt P_1 läuft, bis zur Tetraederkante Almandin/Melanit verschoben. Die Linie gleicher Gitterkonstante, die nun durch den Punkt P geht, gibt die Größe der Gitterkonstanten an. Nach der Zeichnung (Abb. 14) würde die Gitterkonstante des Granats 11,81 sein. Durch diese Darstellungsmethode wird es also möglich, die Gitterkon-

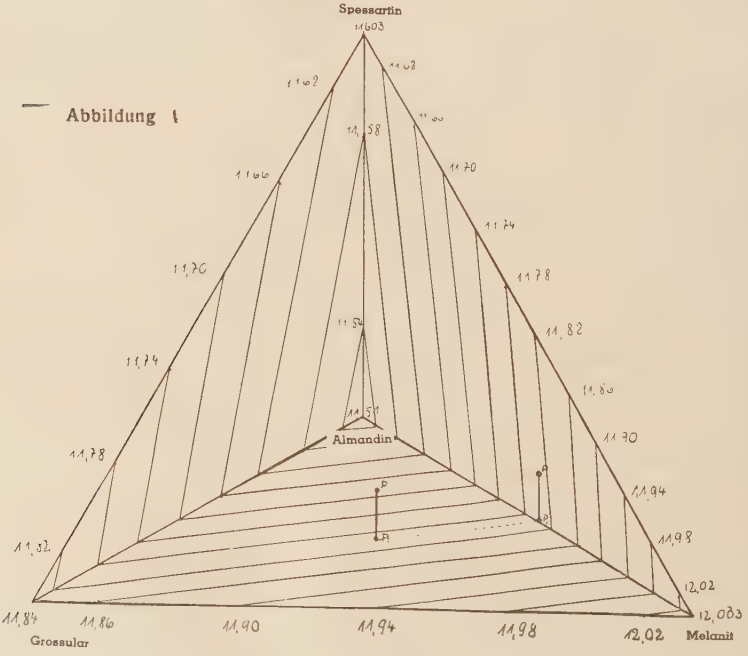


Abbildung 1

stante in Abhängigkeit vom Chemismus in einem quaternären System darzustellen.

Die Tafel II (am Ende der Arbeit) gibt einen Ausschnitt aus dem Tetraeder, in den die untersuchten Granate mit ihrem Chemismus und der dazugehörigen Gitterkonstanten eingezeichnet sind. Ausgelassen wurde der Granat Nr. 4 (Schwarzenberg, äußere Schale), der als 5. Komponente einige Prozent Pyrop enthält. Berücksichtigt werden in der Darstellung nur die Glieder: Melanit, Grossular, Spessartin und Almandin, die an den Tetraedereckpunkten liegen. Aus der Tafel II geht hervor, daß die empirisch bestimmten Gitterkonstanten, die immer in Klammern hinter den theoretischen Werten angegeben sind, sich gut in dieses System einfügen, mit der Ausnahme des Melanits von Rézbánya, dessen Werte um 0,002 zu niedrig liegen. Die Ursache dieser Abweichung läßt sich aus den gegebenen Tatsachen einstweilen noch nicht ermitteln.

Betrachten wir nun die Rolle des Titans, wenn es an Stelle der Kieselsäure im System Melanit/Titanmelanit in das Gitter eintritt, so lassen sich hier entsprechende Beobachtungen machen wie beim Eisen. Da das neu im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Material nicht sehr reichhaltig ist, sind die Gitterkonstanten von Zedlitz mit berücksichtigt worden.

Am anschaulichsten werden die Verhältnisse auch hier wieder, wenn man sie in einer Tabelle zusammenfaßt, und die einzelnen Daten miteinander vergleicht. (Tab. 26).

Tabelle 26.

Granat	Gew.-Prozente TiO_2	a emp.	a theor.	Δ a aus den emp. Werten berechnet	Δ a theor.
1. Sterling Hill	0,68	11,986	11,982	0,0148	0,01043
2. Sparta	0,75	11,988	11,987	0,0114	0,01150
3. Franklin	0,47	11,9425	11,9424	0,0078	0,00721
4. Magnet Cove [14])	4,60	12,019	12,018	0,0716	0,07054
5. Oberbergen	9,38	12,104	12,0962	0,1517	0,1439
6. Iiwaara	12,77	12,139	12,1497	0,1852	0,1959

Die Übereinstimmung ist hier leider nicht so gut, wie beim Eisen, was wohl seinen Grund in dem wenigen relativ titanarmen Material, das zur Berechnung der theoretischen Werte zur Verfügung stand, findet.

Die Abbildung 15 veranschaulicht diese Zahlen. Aus ihr geht hervor, daß die Gitterkonstantenänderung durch Titan, genau wie beim Eisen, mit zunehmendem Titangehalt im Großen und Ganzen linear ansteigt, wenn auch die Abweichungen beim Titanmelanit von Oberbergen und dem von Iiwaara verhältnismäßig groß sind.

[14]) Analyse von Zedlitz (s. auch S. 23).

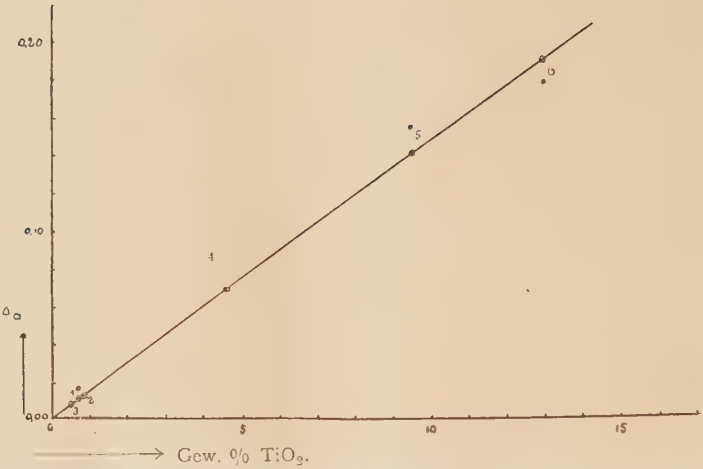


Abbildung 15: Abhängigkeit der Gitterkonstantenaufweitung Δa vom Titangehalt. (· empirische Werte; ° theoretische Werte.)

Da es sich bei den Titanmelaniten immer um Systeme mit mehr als vier Komponenten handelt, ist von einer Darstellung im Tetraeder von Philipsborn abgesehen worden, da — wie schon erwähnt — höhere Systeme so komplizierte Verhältnisse mit sich bringen, daß das gleichzeitige Einzeichnen der Gitterkonstante unmöglich wird.

Als 3. physikalische Größe ist bei der Einzelbesprechung die Dichte des Elementarbereiches angegeben. Auch für diese Größe läßt sich nach den gleichen Methoden eine Abhängigkeit vom Chemismus ableiten.

Die folgenden Tabellen geben eine Übersicht über die in diesem Zusammenhang gemachten Beobachtungen. Die Tabelle 27 gibt Aufschluß über den Einfluß des Eisens an Stelle der Tonerde auf die Größe der röntgenografischen Dichte.

Tabelle 27

Granat	Gew.-Prozente Fe_2O_3	D. d. E. B. empir.	D. d. E. B. theor.	Δ RD aus den emp. Werten berechnet	ΔRD theor.
1. Rézbánya	30,12	3,885	3,869	0,2710	0,2549
2. Bischofringen	30,005	3,922	3,905	0,2706	0,2540
3. Ehrenfriedersdorf	28,59	3,864	3,841	0,2643	0,2420
4. Schwarzenberg äußere Schale	30,14	3,854	3,874	0,2349	0,2551
5. Schwarzenberg innerer Kern	20,68	3,826	3,805	0,1962	0,1750
6. Breitenbrunn	25,225	3,859	3,836	0,2350	0,2125

Die grafische Darstellung (Abb. 16) zeigt im Vergleich zu der auf Seite 24 gegebenen Darstellung der spezifischen Gewichte in Abhängigkeit vom Chemismus, daß hier die Abweichungen von der theoretischen Geraden wesentlich kleiner und auch gleichartiger sind, denn nur mit einer Ausnahme liegen die Werte alle um denselben Betrag zu hoch. Dies läßt sich etwa dadurch erklären, daß der bei der Berechnung verwandte Wert für die Dichte des Elementarbereichs beim Melanit zu niedrig ist.

Für die Vertretung der Kieselsäure durch Titan ergaben sich dann folgende Verhältnisse, die in der Tabelle 28 zusammengestellt sind. Aus den wenigen Daten ergibt sich auch hier wiederum eine lineare Abhängigkeit zwischen Chemismus und Änderung der röntgenografischen Dichte.

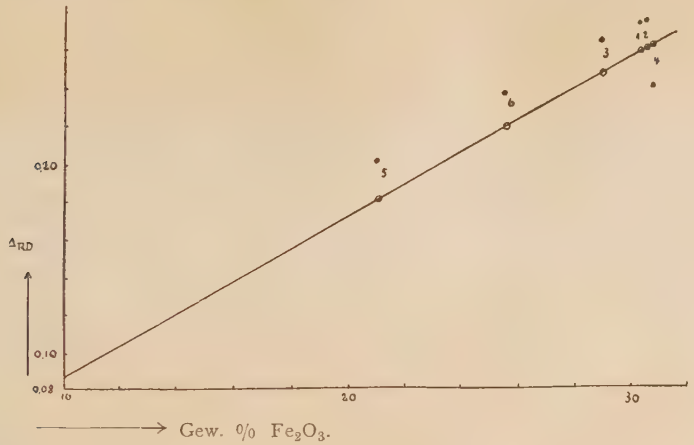


Abbildung 16: Abhängigkeit der Änderung der Dichte des Elementarbereichs ΔRD vom Chemismus. (• empirische Werte; ° theoretische Werte).

Tabelle 28.

Granat	Gew.-Prozente TiO_2	D. d. E. B. empir.	D. d. E. B. theor.	ΔRD aus den emp. Werten berechnet	ΔRD theor.
1. Franklin	0,47	3,827	3,8277	0,004	0,00486
2. Sparta	0,75	3,856	3,855	0,0082	0,00747
3. Sterling	0,68	3,877	3,9142	0,00304	0,00677

Von einer grafischen Darstellung der Daten aus Tabelle 28 kann wegen der kleinen Unterschiede im Titangehalt abgesehen werden.

Stellt man die Dichte des Elementarbereiches dem spezifischen Gewicht gegenüber und rechnet die prozentuale Abweichung aus, so bekommt man bemerkenswerte Differenzen, die in der Tabelle 29 zusammengestellt sind.

Tabelle 29.

Granat	Wert I D. d. E. B. empir.	Wert II D. d. E. B. theor.	Wert III Spez. Gew. emp.	Wert IV Spez. Gew. theor.	Abweichung zwischen Wert I u. Wert III in %
1. Rézbánya	3,885	3,869	3,771	3,751	2,94
2. Bischofiingen	3,922	3,905	3,883	3,788	1,00
3. Ehrenfriedersdorf	3,864	3,841	3,802	3,743	1,61
4. Schwarzenberg äußere Schale	3,854	3,874	3,775	3,750	2,00
5. Schwarzenberg innerer Kern	3,826	3,805	3,738	3,698	2,23
6. Breitenbrunn	3,859	3,836	3,740	3,725	3,01
7. Sterling Hill	3,877	3,828	3,792	3,794	2,19
8. Sparta	3,856	3,855	3,815	3,738	1,00
9. Franklin.	3,827	3,914	3,766	3,720	1,41

Der Grund für die Abweichung der beiden empirischen Dichten kann vielleicht in einer besonderen Art von Gitterstörung gesucht werden, die den Verband der einzelnen Elementarkörper auflockert. Daraus ergäbe sich dann, daß die empirische Dichte des Elementarbereichs nur eine „Idealdichte" wäre. Wenn auch die angegebenen Zahlen keinen direkten Rückschluß auf die Größe der etwaigen Gitterstörung zulassen, da über diesen Fragenkomplex alle Angaben fehlen, so bieten sie doch vielleicht Material für später zu machende umfangreiche Untersuchungen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde auf dieses Problem nicht weiter eingegangen.

Um für die Darlegungen über die mögliche Aufweitung des Elementarbereichs durch Eisen an Stelle des Aluminiums im System Grossular-Melanit und durch Titan an Stelle der Kieselsäure im System Melanit-Titanmelanit Anhaltspunkte bestimmter Art zu gewinnen, wurde versucht, diese an einem binären System unter Beweis zu stellen. Dies war notwendig, da beim Granat durch den polynären Aufbau eindeutige Rückschlüsse nur schwer möglich sind.

Das zur Untersuchung kommende binäre System war die Zinkblende, deren Zink bis zu etwa 28 Prozent isomorph durch Eisen ersetzt werden kann. Dabei ist zu bemerken, daß die an diesem System gemachten Beobachtungen nicht ohne weiteres mit den entsprechenden Verhältnissen am Granat verglichen werden können. Es handelt sich hier nämlich nicht um eine Isomorphie von Eisen an Stelle der Tonerde, sondern um eine von Eisen an Stelle von Zink. Da sie jedoch beide regulär kristallisieren, ist ein Vergleich wohl gestattet.

Seit langem ist für die Zinkblende bekannt, daß der Brechungsexponent mit zunehmendem Eisengehalt linear ansteigt; bisher unbekannt war, ob und inwieweit auch die Gitterkonstante beim Eintritt von Eisen an die Stelle des Zinks sich ändert.

Im Strukturbericht werden für die Zinkblende eine ganze Reihe von Gitterkonstanten angegeben, die in der Tabelle 30 zusammengestellt sind. Der Eisengehalt blieb in allen Fällen unberücksichtigt.

Doch war nach den im vorigen Abschnitt theoretisch und praktisch abgeleiteten Verhältnissen am Granat auch hier anzunehmen, daß bei der Vertretung des Zinks durch Eisen die Gitterkonstante steigt.

Aus diesem Grunde wurden die Gitterkonstanten von einigen Zinkblenden mit verschiedenem Eisengehalt bestimmt, und es zeigte sich, daß auch hier ein lineares Ansteigen mit zunehmendem Eisengehalt zu beobachten ist.

Tabelle 30.

Zinkblende (Fundort)	Gitterkonstante			bestimmt von
Santander	5,386	±	0,4%	W. Gerlach, Phys. Ztschft. 23. 114—120 (1927)
Santander	5,394	±	0,2%	W. Gerlach (wie oben).
Santander	5,397			W. Gerlach (wie oben).
?	5,400	±	0,008	W. Hartwig, Sitzber. d. preuß. Ak. d. Wiss. 10, 79—80, 1926.
Santander	5,410			Niggli, Lehrbuch der Mineralogie, Bd. II, 180, 1926.
Santander	5,418			V. M. Goldschmidt G. V. VIII. 1927.
?	5,437	±	0,004	H. M. Lehmann, Ztschr. f. Krist. 60, 379—413, 1924.
Santander	5,451			F. Rinne, Ztschft. f. Krist. 59, 230—248, 1924.
Santander	5,453			F. Rinne (wie oben).
Rodna, Siebenbürg.	5,477			F. Rinne (wie oben).

In der Tabelle 30 sind kurz die Meßergebnisse der hier neu durchgeführten Bestimmungen angegeben.

Tabelle 31.

Zinkblende	Gew.-Proz. Fe	2s	ϑ	$\sin^2\vartheta$	$F\cdot(h^2+k^2+l^2)$		a
1. Santander	0,16	138,24	69,31	874,96	434 . 2,016	α_1	5,412 ±
		138,91	69,53	877,70	434 . 2,0225	α_2	0,006
2. Alston, Cumberland	10,51	137,81	69,07	872,30	434 . 2,0108	α_1	5,421 ±
		138,80	69,58	878,35	434 . 2,019	α_2	0,006
3. St. Christoph, Breitenbrunn	18,56	137,25	68,78	869,00	434 . 2,0025	α_1	5,431 ±
		138,35	69,35	875,00	434 . 2,0175	α_2	0,006
4. St. Agnes, Cornwall	26,20	136,86	68,60	867,40	434 . 1,9985	α_1	5,439 ±
		137,76	69,65	872,10	434 . 2,0094	α_2	0,006

Aus ihnen geht eindeutig hervor, daß die Gitterkonstanten durch den Eintritt von Eisen an Stelle des Zinks ansteigen. So niedrige Werte, wie sie

Gerlach (s. Tab. 30) angibt, sind allerdings nicht erhalten worden. Schon die Filme der Debye-Scherrer-Aufnahmen zeigten übereinandergelegt eine deutliche Abweichung der Linien voneinander, wodurch man die Änderung der Gitterkonstanten schon makroskopisch ohne Berechnung feststellen kann.

Aus den Werten der Tabelle 31 läßt sich die mittlere Änderung der Gitterkonstanten beim Eintritt von Eisen an Stelle des Zinks ermitteln. Sie beträgt : 0,001022 = Δ a. Mit Hilfe dieses Wertes ermöglicht sich die Berechnung der Gitterkonstanten der reinen eisenfreien Zinkblende, indem die berechnete Änderung der Gitterkonstanten (Δ a) von dem empirisch gefundenen Wert subtrahiert wird. Der Berechnungsvorgang war folgender:

Zinkblende von St. Agnes, Cornwall:

$a_{emp} = 5{,}439$ 26,20 Prozent Eisen

1 Prozent Eisen ändert die Gitterkonstante um 0,001022

26,20 Prozent um: $26{,}20 \cdot 0{,}001022 = 0{,}0268 = \Delta a$.

$a_{emp.}$	=	5,439
Δ a	=	0,0268
		5,4122

$a_{theor.} = 5{,}4122$

Als Mittelwert aus den vier untersuchten Blenden ergab sich die theoretische Gitterkonstante in einer Größe von 5,4118 ± 0,0002 ÄE. Zur Kontrolle dieser Werte wurden die Gitterkonstanten nun auch nach der auf Seite 23 angegebenen Weise theoretisch berechnet. In der Tabelle 31 sind die empirischen und die theoretisch ermittelten Werte einander gegenüber gestellt.

Tabelle 32.

Vorkommen	Gew.-Prozente Eisen	a emp.	a theor.	Δ a aus den emp. Werten	Δ a theor.
1. Santander	0,16	5,412	5,412	0,000164	0,000164
2. Alston	10,31	5,421	5,422	0,01050	0,01054
3. St. Christoph	18,56	5,431	5,431	0,01896	0,01897
4. St. Agnes	26,20	5,439	5,439	0,0272	0,02678

Die grafische Darstellung dieser Werte zeigt, daß die Änderung tatsächlich linear verläuft (Abb. 17).

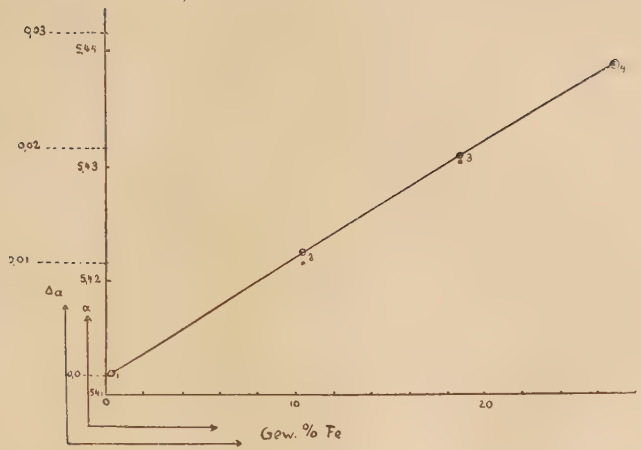


Abbildung 17: Abhängigkeit der Gitterkonstante vom Chemismus (• empirische Werte; ° theoretische Werte).

Beim Vergleich dieser Werte mit der Gitterkonstantenänderung beim Granat fällt auf, daß die Aufweitung der Zinkblende wesentlich geringer ist, weshalb sie wohl bislang unbeachtet blieb. (1% Fe weitet beim Granat 0,00614 Å. E. auf, bei der Zinkblende: 0,001022 Å. E.) Unter Umständen kann man die Ursache für diese unterschiedliche Aufweitung in den verschiedenen Atomradien finden, die von Goldschmidt (10) angegeben werden:

Granat:			Zinkblende:		
Neutrales Fe Atom	1,26	Å. E.	Neutrales Fe Atom	1,26	Å. E.
Neutrales Al Atom	1,43	Å. E.	Neutrales Zn Atom	1,33	Å. E.

Die Differenz der Atomradien beträgt beim Granat zwischen Al und Fe 0,17 Å. E., bei der Zinkblende zwischen Zn und Fe nur 0,07 Å. E. Sie ist also beim Granat 2½ mal so groß wie bei der Zinkblende. Es ist möglich, daß diese Tatsache die verschiedene Änderung des Elementarabstandes hervorruft, denn gittertheoretisch ist es durchaus wahrscheinlich, daß der Unterschied der Atomradien in direkte Beziehung zu der Gitteraufweitung gebracht werden kann. V. M. Goldschmidt (10a) stellt derartige Zusammenhänge für die Alkalihalogenide fest, indem er die Gitteraufweitung in die Reihe LiCl — NaCl — KCl - RbCl bestimmt. Er kann hierbei zeigen, daß mit steigendem Radius des Metallions eine zunehmende Erweiterung des Volumens der Elementarzelle in Erscheinung tritt. Dadurch ist die Abhängigkeit der Gitterkonstantenänderung vom Atom- bzw. Ionenradius der isomorph vertretenden Substanz erwiesen.

Im Rahmen dieser Ausführungen sei noch kurz der Olivin erwähnt, der ein weiteres Beispiel dafür darstellt, daß mit zunehmendem Eisengehalt

sowohl Brechungsexponent als auch die Gitterkonstante ansteigen. Eine tabellarische Übersicht der Verhältnisse bei der Gitterkonstanten ist im Strukturbericht (1913—1928) gegeben, die der Einfachheit halber hier angeführt wird (Tab. 32).

Tabelle 33.

	Prozente Eisen [15])	a	b	c
1. Forsterit	5,01	4,77	10,26	5,99
2. Chrysolith	13,90	4,77	10,28	6,00
3. Hyalosider.	29,71	4,94	10,59	6,23
4. Fayalith	ca. 60	4,80	10,59	6,16

In der Abbildung 18 sind diese Verhältnisse grafisch dargestellt.

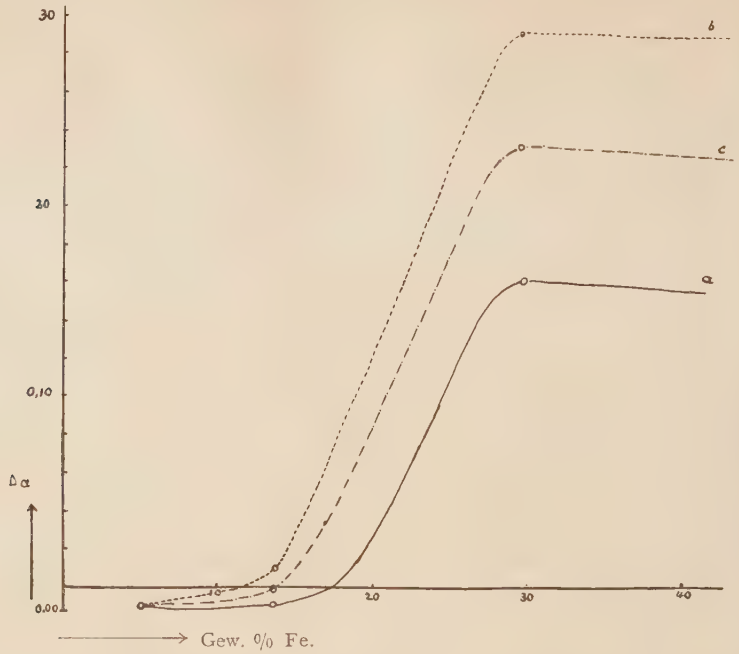


Abbildung 18: Abhängigkeit der Gitterkonstanten vom Chemismus beim Olivin (—— für die a Achse; ..... für die b Achse; — · — für die c Achse).

Aus der grafischen Darstellung geht hervor, daß hier die Gitterkonstante nicht linear ansteigt, sondern in einer Kurve, die bei den mittleren Eisengehalten am stärksten ansteigt, und dann wahrscheinlich wieder langsam absinkt. Außerdem ist aus der Zeichnung zu ersehen, daß die b-Achse,

[15]) Die Prozentzahlen des Eisens wurden hier neu hinzugefügt.

die auch die größte Gitterkonstante besitzt, absolut auch die größte Dehnung erfährt. Die Zahlen für den Olivin sind hier nur der Vollständigkeit halber angeführt. Sie bedürfen noch einer genauen Überprüfung, die demnächst erfolgen soll. Der scharfe Knick der Kurve, der sich nur auf einen Wert stützt, erscheint zumindest recht fraglich, obwohl ähnliches beim Brechungsexponenten der Fall ist.

Zusammenfassend ergibt sich für die Verhältnisse beim Granat, der Zinkblende und dem Olivin folgendes:

Der reguläre Granat, der in zwei isomorphen Systemen auf die chemisch-optischen Zusammenhänge hin untersucht wurde, zeigt in dem vollständig bekannten System Grossular-Melanit eindeutig ein lineares Ansteigen der Gitterkonstanten und des Brechungsexponenten bei zunehmendem Eisengehalt. Im System Melanit-Titanmelanit, das nur bis zu einem Titangehalt von 12,77 Prozent (Titanmelanit von Kuusamo, Analyse K u n i t z) bekannt ist, kann dagegen einstweilen nichts bestimmtes über den weiteren Verlauf der Geraden ausgesagt werden. Ebenso ist für die regulär kristallisierende Zinkblende der Verlauf der Kurve erst bis zu einem Eisengehalt von 28 Prozent geklärt.

Für den Olivin nun konnte gezeigt werden, daß das Steigen der Gitterkonstanten nicht linear, sondern in einer Kurve verläuft. Dieser Unterschied in den Verhältnissen ist vielleicht durch die Tatsache erklärbar, daß beim Olivin drei Achsen einer Änderung unterworfen werden, während bei dem regulären Granat und der ebenfalls regulären Zinkblende die Dehnung des Elementarkörpers gleichmäßig auf alle 3 Achsen übertragen wird. Ob sich daraus eine Gesetzmäßigkeit wird ableiten lassen, kann einstweilen noch nicht entschieden werden, da wegen der Verschiedenheit der untersuchten Systeme:

Al — Fe Si — Ti	Granat
Zn — Fe	Zinkblende
Mg— Fe	Olivin

ein direkter Vergleich der Verhältnisse vorläufig nicht möglich ist.

B) Beziehungen zwischen Brechungsexponent und Gitterkonstante.

Im folgenden Abschnitt sollen nun die Verhältnisse, die sich bei dem isomorphen Austausch zweier Komponenten (z. B. Al durch Fe) bei dem Brechungsexponenten einerseits und der Gitterkonstanten andererseits ergeben, miteinander verglichen werden, da sich auf diese Weise vielleicht eine Beziehung zwischen beiden ermitteln läßt.

Es wurden beim Granat im Ganzen vier Brechungsexponenten und neun Gitterkonstanten direkt bestimmt. Beide zeigten deutlich ein Anwachsen mit größer werdendem Eisen- bzw. Titangehalt.

Auf Grund dieser Tatsache wurde der Versuch unternommen, eine Beziehung zwischen Gitterkonstante und Brechungsexponent aufzustellen. Unter Umständen ergibt sich hieraus eine Methode zur Berechnung des Brechungsexponenten mit Hilfe der Gitterkonstanten, die für gefärbte Mineralien eher in Betracht kommt, da diese für eine direkte Messung des Brechungsexponenten nur schlecht geeignet sind.

Daß eine direkte Abhängigkeit zwischen dem Brechungsexponenten und der Gitterkonstanten besteht, was schon mehrfach dargelegt wurde, beweist das gleichartige Verhalten bei Änderung der chemischen Zusammensetzung.

So hat man z. B. aus der Summe der Atomrefraktionen der in ihrer Lage und Anzahl ermittelten Atome den Brechungsexponenten des Gesamtkristalls additiv berechnet. Doch liegen in dieser Methode ziemlich große Fehlerquellen, weil sich die einzelnen Atome weitgehend untereinander beeinflussen, wodurch eine Änderung der Atomrefraktion hervorgerufen wird. Die Art und die Intensität dieser Beeinflussung ist aber naturgemäß abhängig von der Lage der Atome zueinander und deshalb nur von Fall zu Fall berechenbar. Da die nötigen Angaben über die Intensität der Beeinflussung für den Granat aber absolut fehlen, und derartige Untersuchungen in dieser Arbeit nicht angestellt wurden, mußte auf die Berechnung des Brechungsexponenten nach dieser Methode verzichtet werden.

Bei den weiteren Versuchen, eine derartige Beziehung aufzustellen, wurde davon ausgegangen, unabhängig von der Struktur direkt zwischen Gitterkonstante und Brechungsexponent einen Zusammenhang zu finden. Die im vorigen Abschnitt ausführlich angeführten Beziehungen zwischen dem Eisengehalt und der Änderung der Gitterkonstanten bzw. des Brechungsexponenten gaben dazu die Anregung. Durch die Tatsache, daß beim Eintritt von Eisen an Stelle der Tonerde eine gradlinig steigende Änderung der beiden optischen Größen hervorgerufen wird, ist die Möglichkeit gegeben, diese zueinander in Beziehung zu setzen. Verglichen wurden allerdings jeweils nur die Änderungen der optischen Größen beim Eintritt von Eisen an Stelle der Tonerde. Die Gitterkonstante und der Brechungsexponent sind nämlich nicht direkt zueinander in Beziehung zu setzen, weil die außer Grossular und Melanit vorhandenen Komponenten Pyrop, Almandin und Spessartin jeweils prozentual verschieden beigemengt sind, so daß ein gemeinsamer Bezugspunkt nicht gegeben ist.

Anders ist dies bei der Zinkblende, die binär zusammengesetzt ist. Hier läßt sich der Einfluß des Eisens auf die optischen Größen direkt am Steigen des Brechungsexponenten und der Gitterkonstanten nachweisen, so daß beide zueinander in Beziehung gesetzt werden können. Am klarsten werden diese Verhältnisse an Hand einer grafischen Darstellung. Auf der Abszisse wurden die Gitterkonstanten und auf der Ordinate die dazugehörigen Brechungsexponenten aufgetragen. Dabei stellt sich heraus, daß diese eine Gerade bilden. (Abb. 19).

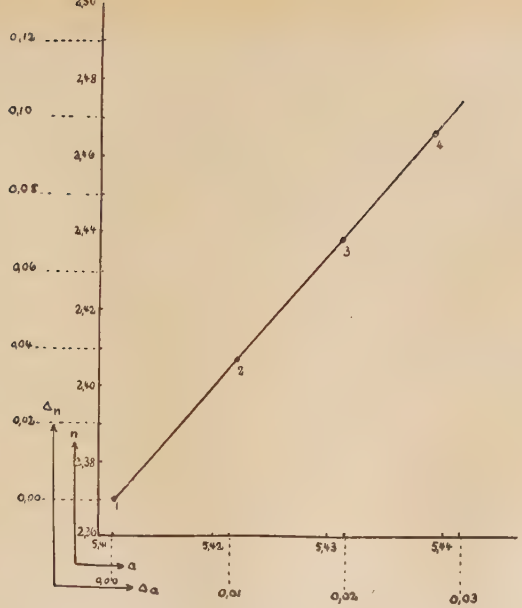


Abbildung 19: Zusammenhang zwischen Gitterkonstante und Brechungsexponent bei der Zinkblende.

Die Beziehung zwischen Gitterkonstante und Brechungsexponent muß demnach der Gleichung dieser Geraden entsprechen, deren allgemeine Form

$$x - x_1 = m\ (y - y_1)$$

heißt. Setzt man nun für $x—x_1$ $a—a_1$ ein, wodurch die Gitterkonstantenänderung bei steigendem Fe-Gehalt ausgedrückt wird, und für $y—y_1$ $n—n_1$, was die entsprechenden Verhältnisse für den Brechungsexponenten angibt, so heißt die Formel:

$$a - a_1 = m \cdot (n - n_1)$$

für $a—a_1$ kann man auf Grund der schon gemachten Darlegungen Δa schreiben (a_1 ist dann die Gitterkonstante der eisenfreien Zinkblende), und für $n—n_1$ Δn, wobei n_1 der Brechungsexponent der reinen Blende ist.

Dann heißt die Formel:

(I) $$\Delta a = m. \cdot \Delta n$$

Daraus ergibt sich für die Zinkblende:

$$\frac{\Delta a}{\Delta n} = m = \frac{0{,}001022\ ^{16})}{0{,}003657\ ^{17})} = K$$

16) Berechnet auf Seite 52

17) Diese Größe wurde aus den im Rosenbusch-Wülfing angegebenen Brechungsexponenten der Zinkblende ermittelt.

Auf Grund dieser Überlegungen ergibt sich eine Möglichkeit der Berechnung des Brechungsexponenten aus der Gitterkonstanten. Die Änderung der Gitterkonstanten beim Eintritt von Eisen an die Stelle des Zinks ist aus den empirischen Werten bekannt, ferner kennt man die Konstante K, die auf Grund von direkten Messungen bestimmt werden konnte. Demnach bleibt in der Formel nur noch eine Unbekannte, die ohne weiteres zu ermitteln ist, nämlich Δn.

$$\Delta n = \frac{\Delta a}{K}$$

Da Δn aus $n - n_1$ gewonnen wurde unter der Annahme, daß n_1 der Brechungsexponent der reinen Zinkblende ist, ergibt sich der gesuchte Brechungsexponent aus der Addition von n_1 und n.

(II) $$n = n_1 + \Delta n$$

Aus Formel I und II läßt sich dann folgendes ableiten:

(III) $$n = \frac{\Delta a}{K} + n_1$$

Vorausgesetzt, daß man die Ergebnisse an der Zinkblende auch auf den Granat anwenden kann, was allerdings nur mit größter Vorsicht geschehen darf, ist man in der Lage, auch den Brechungsexponenten der Granate mit Hilfe der Gitterkonstantenänderung zu bestimmen. Die Berechnungen an der Zinkblende haben nämlich gezeigt, daß jeweils nur die Änderung der optischen Daten beim Eintritt von Eisen in die Gleichung eingeht.

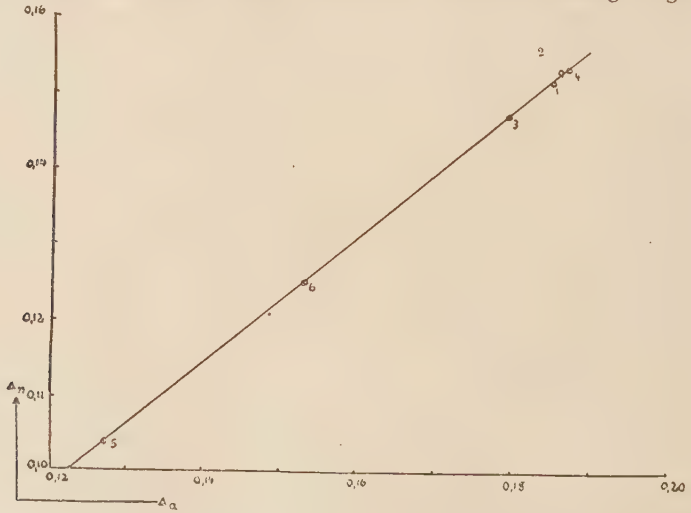


Abbildung 20: Zusammenhang zwischen Gitterkonstanten- und Brechungsexponentenänderung beim Granat.

Diese Beziehungen lassen sich am besten wieder grafisch darstellen, doch ergibt sich ein kleiner Unterschied gegenüber der Darstellung der Verhältnisse bei der Zinkblende. Auf der Abszisse wird zwar wiederum die Gitterkonstantenänderung durch Eisen aufgetragen, und auf die Ordinate diejenige des Brechungsexponenten, doch sind die Werte nicht durch Subtraktion der Größen der reinen Endglieder von den empirischen gewonnen, sondern durch Subtraktion der eisenfreien optischen Daten, bei denen jedoch die außer Grossular auftretenden Komponenten: Almandin, Pyrop und Spessartin in ihrem Einfluß berücksichtigt sind. Da man auf Grund der gemachten Darlegungen mit einiger Sicherheit annehmen kann, daß dem Eisen allein in diesem Fall die Änderung der optischen Daten zuzuschreiben ist, kann diese Berechnungsmethode auch mit gewisser Berechtigung angewandt werden.

Die Gleichung der Geraden, die sich bei der Darstellung der Beziehungen zwischen Gitterkonstantenaufweitung (Δa) und Änderung des Brechungsexponenten (Δn) ergibt, ist wieder ganz allgemein:

$$x - x_1 = m\,(y - y_1)$$

$x - x_1$ ist wiederum $a - a_1 = \Delta a$, und $y - y_1 = n - n_1 = \Delta n$

Es ist dann:

(IV) $$K = \frac{\Delta a}{\Delta n} = \frac{0{,}00614\ ^{18})}{0{,}00509\ ^{19})} = 1{,}2211$$

Setzt man jetzt für Δn $n - n_1$ wobei n der gesuchte Brechungsexponent und n_1 der berechnete ohne Eisen ist, so heißt die Formel (s. Formel III bei der Zinkblende S. 58):

(V) $$n = \frac{\Delta a}{1{,}2211} + n_1$$

In Tabelle 34 wird eine Übersicht über die theoretischen (s. S. 23), die gemessenen und die aus ihnen nach Formel V errechneten Aufweitungen gegeben, während in der Tabelle 35 — um einen Vergleich zu geben — sämtliche Brechungsexponenten einander gegenüber gestellt sind.

Tabelle 34.

Granat	Δn theor. (s. S. 23)	berechnet aus Formel V.	theor. (s. S. 23)	Δa aus den emp. W.
1. Rézbánya	0,1536	0,1517	0,1849	0,1853
2. Bischoffingen	0,1530	0,1525	0,1842	0,1862
3. Ehrenfriedersdorf	0,1459	0,1472	0,1755	0,1787
4. Schwarzenberg äußere Schale	0,1537	0,1535	0,1850	0,1874
5. Schwarzenberg innerer Kern	0,1054	0,1038	0,1270	0,1269
6. Breitenbrunn	0,1286	0,1248	0,1549	0,1524

18) Siehe Seite 28

19) Siehe Seite 27

Tabelle 35.

Granat	Wert I n emp. am Goniomtr.	Wert II n theor. nach der Formel Seite 10	Wert III n theor. nach der Methode auf S. 23	Wert IV n theor. nach der Formel V Seite 59
1. Rézbánya	1,8887	1,8898	1,8939	1,8879
2. Bischoffingen	—	1,8899	1,8901	1,8894
3. Ehrenfriedersdorf	1,8789	1,8820	1,8797	1,8834
4. Schwarzenberg äußere Schale	—	1,8889	1,8896	1,8894
5. Schwarzenberg innerer Kern	1,8353	1,8349	1,8432	1,8415
6. Breitenbrunn	1,8640	1,8657	1,8657	1,8619

Die grafische Darstellung dieser Daten veranschaulicht, daß nur der Brechungsexponent des Granats von Schwarzenberg, innerer Kern, eine größere Abweichung zeigt. Im allgemeinen geht aus der Zeichnung hervor, daß die Änderung des Brechungsexponenten durch den Eintritt von Eisen an Stelle der Tonerde linear verläuft, was ja für die empirischen Werte schon auf Seite 44 (Abb. 12) gezeigt werden konnte. (Abb. 21).

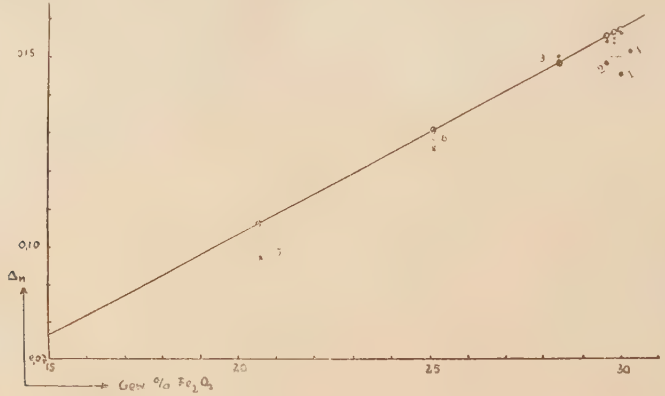


Abbildung 21: Abhängigkeit der Änderung des Brechungsexponenten vom Chemismus (° theoretische Werte; · nach Formel V; × emp. Werte).

Wegen der guten Übereinstimmung dieser Werte sind diese wiederum in die Philipsbornsche Projektion eingetragen. Dies erfolgte nach demselben Schema, das auch für die Gitterkonstanten verwendet wurde (S. 46). Die empirischen Werte, die wieder in Klammern hinter den theoretischen angegeben sind, passen sich gut in das System ein, so daß somit die Möglichkeit gegeben ist, auch die Brechungsexponenten in Abhängigkeit vom Chemismus in einem quaternären System darzustellen. (Schon angeführt bei H. v. Philipsborn Lit. 26). Siehe Tafel 3.

Entsprechend der Berechnung der Brechungsexponenten der eisenhaltigen Granate erfolgte nun auch die Ermittlung des Brechungskoeffizienten der Titanmelanite. Hier wurden $\Delta a = 0{,}01534$ (s. 38) und Δn (S. 37), hervorgerufen durch den Eintritt des Titans an Stelle der Kieselsäure, zueinander ins Verhältnis gesetzt. Sie bildeten den konstanten Quotienten: 1,6404.

$$\frac{\Delta a}{\Delta n} = K = \frac{0{,}01534}{0{,}0105} = 1{,}6404$$

Nach Formel V (Seite 59) wurde der Brechungsexponent berechnet. n_1 ist hier der berechnete Brechungsexponent ohne Titan.

In der nachfolgenden Tabelle (Tab. 36) sind die Ergebnisse zusammengestellt. In ihr werden nicht nur die eigenen Analysen, sondern auch die von Kunitz mit angeführt, die zur Ermittlung des Quotienten dienten. In der Tabelle 37 sind die verschiedenen Brechungsexponenten einander gegenübergestellt, und noch 2 weitere mit hinzu gefügt.

Tabelle 36.

Granat:	Δn theor. s. S.27	Δn berechnet n. Form. V.	Δa theor. s.S. 28	Δa aus den emp. W.
1. Sterling	0,00745	0,00902	0,01043	0,01480
2. Sparta	0,00821	0,00675	0,01150	0,01107
3. Franklin	0,00505	0,00477	0,00721	0,00782
4. Oberbergen	0,1027	0,09247	0,1439	0,1517
5. Kuusamo	0,1398	0,1129	0,1959	0,1852

Tabelle 37.

Granat:	Wert I n emp.	Wert II n theor. S. 23	Wert III n berechnet aus Formel V
1. Sterling	—	1,8899	1,8867
2. Sparta	—	1,8723	1,8699
3. Franklin	—	1,8526	1,8513
4. Frascati [20]	1,870	1,8762	— [21])
5. Magnet Cove [20])	1,945	1,9459	— [21])
6. Oberbergen	1,935	1,9447	1,9334
7. Kuusamo	1,980	1,9576	1,9307

In der Abbildung 22 sind diese Daten in einem Diagramm dargestellt. Das Diagramm zeigt, daß auf Grund der heute zur Verfügung stehenden Analysen titanhaltiger Melanite und der dazugehörigen optischen Größen

[20]) Die Brechungsexponenten entstammen der Arbeit von Kunitz.

[21]) In der Arbeit von Kunitz fehlen die dazugehörigen Gitterkonstanten. Wegen der Abweichungen in den Analysen können die Werte von Zedlitz nicht verwendet werden.

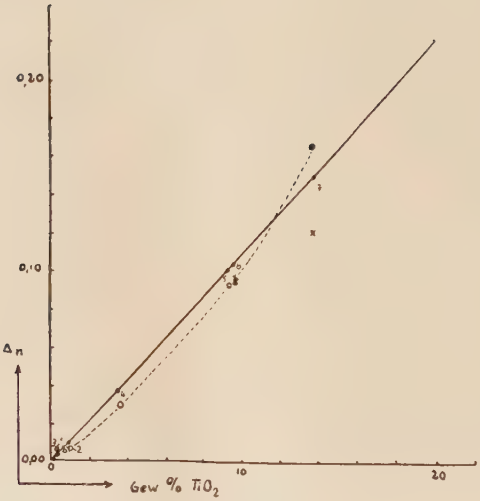


Abbildung 22: Abhängigkeit der Brechungsexponentenänderung vom Titangehalt. (° emp. Werte; • Wert II Tab. 37 ; × Wert III Tab. 37).

noch nicht endgültig die Entscheidung getroffen werden kann, ob die Änderung des Brechungsexponenten linear oder in einer Kurve verläuft. Es fehlen dazu die Granate mit hohem Titangehalt, denn nur bei ihnen würde die berechnete Abweichung von der theoretischen Geraden so groß sein, daß sie mit Bestimmtheit außerhalb der Fehlergrenze läge.

IV. ZUSAMMENFASSUNG:

Die vorliegende Arbeit sollte die Zusammenhänge zwischen Optik und Chemismus in den Granatsystemen Melanit-Grossular und Melanit-Titanmelanit zu klären versuchen.

Zur Ermittlung der chemischen Zusammenhänge wurden mehrere (neun) Melanite und Titanmelanite analysiert. Die Ergebnisse der Analysen und das isomorphe Mischungsverhältnis sind in Tafel I zusammengetragen und mit Hilfe der Philipsborn'schen Tetraederprojektion grafisch dargestellt. Außerdem wurden noch die Titanmelanite von Kuusamo, Oberbergen und Magnet Cove, die von Kunitz analysiert sind, mit verwendet. Auf die besonderen Vorzüge der Darstellungsweise von H. v. Philipsborn im Vergleich zu der von Ford und Eitel angegebenen, konnte schon in der Einleitung verwiesen werden. Diese gibt in Abschnitt a einen kurzen Überblick über die Methoden, mit deren Hilfe der komplizierte Chemismus der Granatgruppe dargestellt werden kann. In diesem Zusammenhang (Abschnitt b der Einleitung) wurde auch auf chemischer Grundlage die Nomenklatur der Granate einer Besprechung zugeführt, und die als überflüssig zu betrachtenden Synonyma erörtert.

Der zweite Teil der praktischen Untersuchung galt der Bestimmung der physikalischen Daten. Ermittelt wurden sowohl die Brechungsexponenten als auch die Gitterkonstanten. Weiter wurde aus der Gitterkonstanten und der chemischen Zusammensetzung die Dichte des Elementarbereichs berechnet, und mit der nach der Schwebemethode oder pyknometrisch bestimmten spezifischen Dichte verglichen. Die hierbei zu Tage tretenden Abweichungen kamen zur Besprechung.

Für die chemisch-optischen Beziehungen wurde zuerst der Einfluß des Eisens auf die optischen Größen und die Gitterkonstante ermittelt. Dies wurde unter Ausschaltung der hier bis zu sieben Prozent beigemengten Komponenten: Almandin, Spessartin und Pyrop versucht, um so den Einfluß des Eisens bei Vertretung der Tonerde zum Nachweis zu bringen. Die geringen Abweichungen der Berechnungsergebnisse, die sich hierbei sowohl beim Brechungsexponenten als auch bei der Gitterkonstanten von der theoretischen Geraden zeigten, ließen den Rückschluß zu, daß die als Voraussetzung angenommene lineare Abhängigkeit tatsächlich besteht. In dem Philipsborn'schen Tetraeder, das hier erstmalig auch zur Darstellung der Gitterkonstanten in einem quaternären System verwendet wurde, kamen die Brechungsexponenten und die Gitterkonstanten im Zusammenhang mit dem isomorphen Mischungsverhältnis zur Darstellung.

(Siehe Tafel 2 und 3 am Ende der Arbeit). Erst durch diese Darstellungsmethode ist man in der Lage, die polynäre Zusammensetzung der Granate auf Grund der Kenntnis einer optischen Größe zu erschließen.

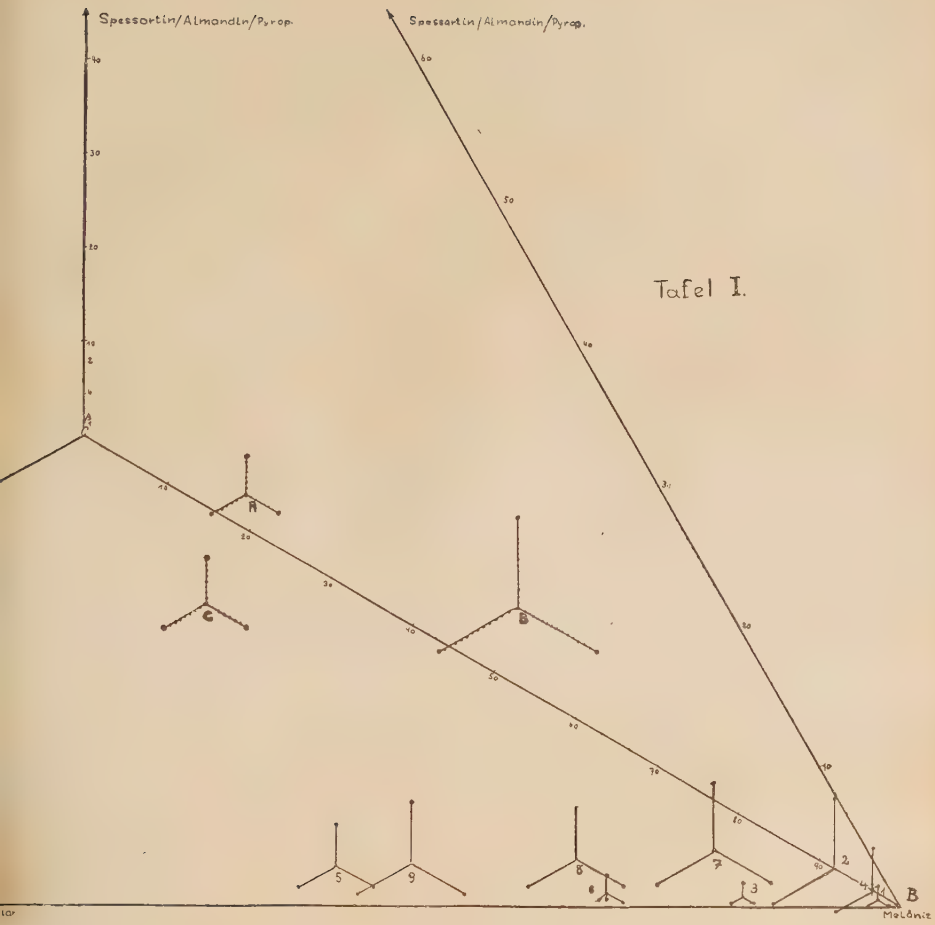
Unter Berücksichtigung der beim Eisen gemachten Erfahrungen wurde nun auch der Einfluß des Titans auf die optischen Daten und die Gitterkonstante untersucht. Hier waren jedoch die Abweichungen von der theoretischen Geraden größer als beim Eisen. Aus diesem Grunde ließ sich — vor allem für den Brechungsexponenten — noch nicht endgültig die Entscheidung fällen, ob auch hier eine lineare Abhängigkeit zwischen Chemismus und Optik besteht, oder ob es sich um eine Kurve handelt. Um dies zu prüfen, müßten Titanmelanite mit hohem Titangehalt vorliegen, die jedoch in der Natur nicht vorkommen.

Um den beim Granat ermittelten Einfluß des Eisens auf die Änderung der optischen Größen und der Gitterkonstanten eines so polynär zusammengesetzten Systems wenigstens teilweise zu stützen, wurde versucht, den Eisen-Einfluß bei einem binären System näher darzulegen. Zur Untersuchung kam das System ZnS: FeS, soweit es in seinem isomorphen Mischungsverhältnis bekannt ist. An ihm konnte gezeigt werden, daß genau wie beim Granat die optischen Größen und die Gitterkonstante bei zunehmendem Eisengehalt linear ansteigen. Wenn es sich auch nicht um die gleichen isomorphen Vertretungen handelt wie beim Granat, so wurde doch gezeigt, in welcher Weise das Eisen auf das Gitter einwirkt.

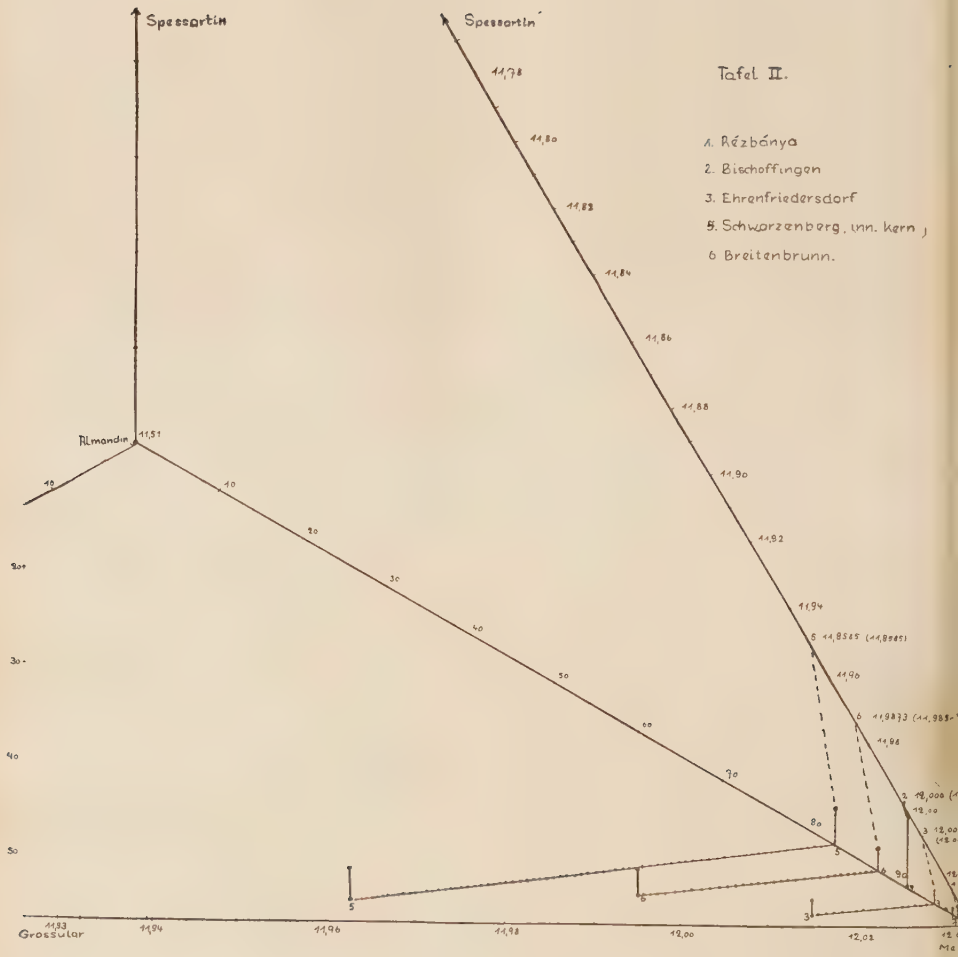
Herangezogen wurde außerdem noch der rhombische Olivin, bei dem jedoch andere Verhältnisse vorliegen. Hier steigt die Gitterkonstante mit zunehmendem Eisengehalt nicht linear, sondern in einer Kurve an, deren maximale Steigung bei den mittleren Eisengehalten (ca. 30 Prozent) liegt.

Zum Schluß kam es dann noch zu dem Versuch, aus der Gitterkonstanten den Brechungsexponenten zu berechnen. Dazu wurden — um einen gemeinsamen Bezugspunkt zu haben, — jeweils nur die Aufweitungen durch Eisen bzw. durch Titan zueinander in Beziehung gesetzt. Es ließ sich aus den Granaten, deren Brechungexponent und Gitterkonstante bekannt waren, ein konstanter Quotient ermitteln, mit dessen Hilfe die Änderung des Brechungsexponenten in Abhängigkeit vom Eisengehalt berechnet werden konnte. Diese Beziehungen mit ihren Ergebnissen sind in den Tabellen 34—37 und in den Abbildungen 20—22 zusammengestellt.

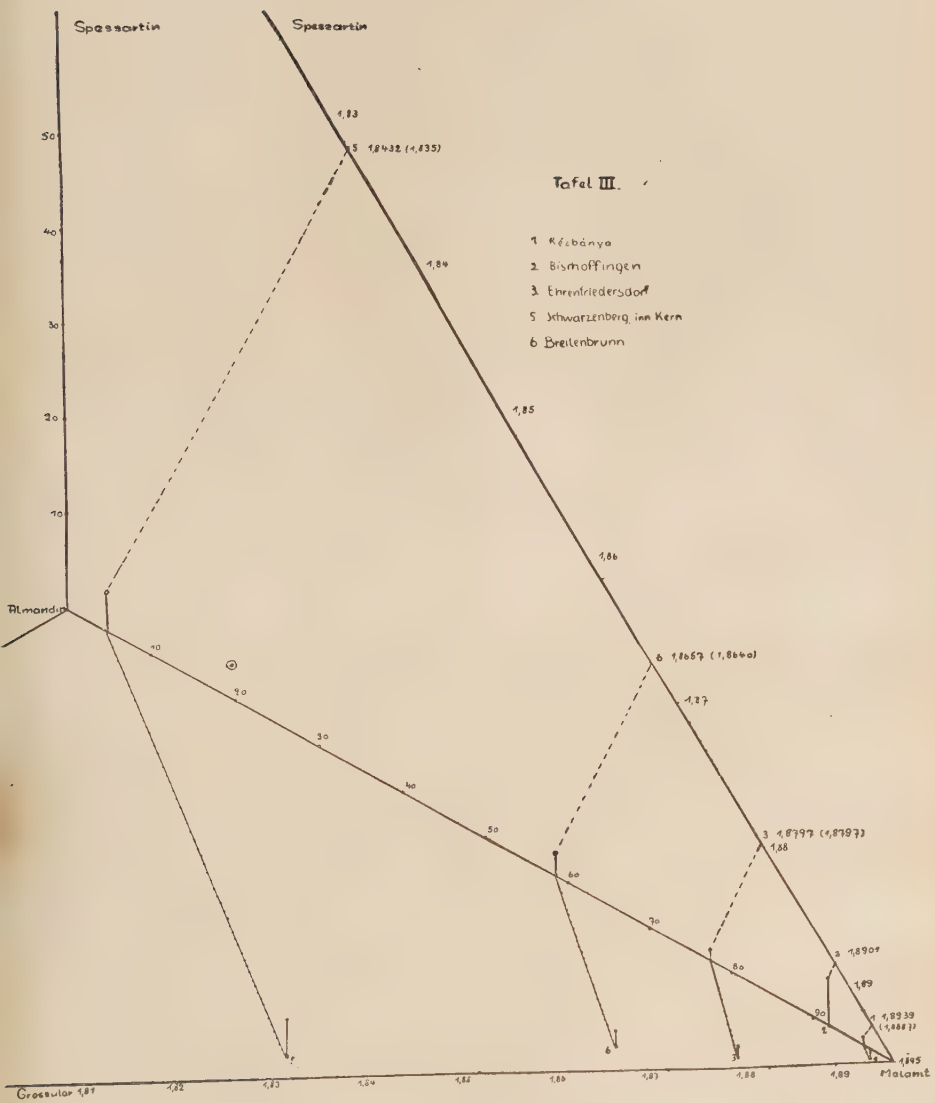
Zusammenfassend ergibt sich somit, daß in den untersuchten Systemen Grossular-Melanit und Melanit-Titanmelanit auf Grund der Messungen und Berechnungen die Änderung der optischen Größen und der Gitterkonstanten im wesentlichen durch den Eisengehalt hervorgerufen wird, während der Einfluß des Titans auf Grund der zur Verfügung stehenden Analysen und physikalischen Bestimmungen noch nicht geklärt werden konnte.



	Titan-melanit	Mela-nit	Gross-sular	Spes-sartin	Al-mandin	Pyrop
1. Rézbánya	—	98,16	0.54	1,2	0,10	—
2. Bischoffingen	—	92,18	—	7,46	0,36	—
3. Ehrenfriedersdorf	—	89,61	8,64	1,55	0,20	—
4. Schwarzenberg, äuß. Sch.	—	95,79	—	1.10	0,22	2,89
5. Schwarzenberg, inn. Kern	—	60,70	35,15	3,99	0,16	—
6. Breitenbrunn	—	80.37	16,59	2,62	0,42	—
7. Sterling Hill	1,40	84,04	6,87	4,25	3,44	
8. Sparta	1,58	76,18	16,38	5,86	—	—
9. Franklin	1,00	66,40	25,94	0,93	5,58	
A. Jiwaara	26,73	42,90	23.40	0,19	3,77	—
B. Magnet Cove	18.80	63,15	10.32	1,67	6,06	
C. Oberbergen	19,66	45,34	30,29	0,81	2,42	1,43



Zusammenhang zwischen Chemismus und Gitterkonstante.



Zusammenhang zwischen Brechungsexponent und Chemismus.

V. SCHRIFTTUMSVERZEICHNIS:

1. Aldermann: Almandin from Botallack, Cornwall. (Min. Mag. vol. 24, S. 42, 1935).
2. Boeke, H. E.: Beiträge zur Systematik der Granatgruppe. Ztschr. f. Krist. 53, 148, 1914.
3. Boeke-Eitel: Grundlagen der physico-chemischen Petrographie. Die Granatgruppe, Seite 289—294.
4. Chudoba, K.: Der Phonolith von Oberschaffhausen und seine Einschlüsse. (Mitt. d. bad. geol. Landesanstalt, Bd. 11, Heft 1).
5. Dittler, E.: Zur Frage der Oxydationsstufe des Titans in den Silikaten. (Sitz. Ber. d. Ak. d. Wiss., Wien. Math.-naturw. Kl. Abt. I, Bd. 138, Heft 8, 1929,)
6. Doelter, C.: Handbuch der Mineralogie. Die Granatgruppe (Bd. II, 2 S, 878 ff).
7. Eitel, W.: Über die polynäre Mischbarkeit der Granatmineralien (Ztschr. f. Krist., Bd. 56, S. 526 ff).
8. Fleischer, M.: The Relation Between Chemical Composition And Physical Properties In The Garnet Group. (Am. Min. Vol. 122, Nr. 6, S. 751—759.).
9. Ford, W. E.: A Study Of Relations Existing Between The Chemical Optical And Other Physical Properties Of The Members Of The Garnet Group. (Am Journ. Of. Sc. [4], 40, 1915, 33—49.
10. Goldschmidt, V. M.: Geochemische Verteilungsgesetze VII, 1926.
10a. Goldschmidt, V. M.: Über die Raumerfüllung der Atome (Ionen) in Kristallen und über das Wesen der Lithosphäre. (N. J. f. M., Beil. Bd. 57, A. 1928, S. 1119).
11. Gorgeu: Sur la Production artificielle de la Spessartin. (Bull. Soc. Min. 6, 283, 1883).
12. Harada, Z.: Analysenzusammenstellung japanischer Mineralien. (Mitt. a. d. geol. min. Inst. nat. wiss. Fak., Kais. Univ. Hokkaïdo, Sapporo, Nr. 150).
13. Heritsch, Fr.: Studien über den Chemismus der Granate. N. J. f. M. A 1927, 55 Beil. Bd., S. 60—91.
14. Hillebrand, W. F.: Analyse der Silikat- und Karbonatgesteine. (Dtscht. Ausg. unter Mitw. d. Verf. übersetzt u. besorgt von E. Wilke Dörfurt, Lpz., 1910.)
15. Hintze: Handbuch der Mineralogie. Die Granatgruppe.
16. Jacob, J.: Anleitung zur chemischen Gesteinsanalyse. (Verl. Bornträger, Berlin 1928).
17. Klein, C.: Mineralogische Mitteilungen IX. 20. Optische Studien am Granat. (N. J. f. M., Bd. 1. 1883, S. 87—163).
18. Kunitz, W.: Die Rolle des Titans und Zirkoniums in den gesteinbildenden Silikaten. (N. J. f. M., A. Beil. Bd. 70, S. 385—466. 1936).
19. Machatschki, F.: Über „Titanolivin". Ein Beitrag zur Frage der Rolle des Titans in den Silikaten. (Z. f. M. u. Geol. A. S. 191—200, 1930).
20. Mackowsky, M. Th.: Zur physikalischen Bestimmung der Granate. (D. G. Z., Nr. 17, 1938.).
21. Menzer, G.: Die Kristallstruktur der Granate. (Z. f. Krist. 69. 300—396).
22. Menzer, G.: Die Gitterkonstanten der Granate. (C. f. M. u. Geol. A, 343—344, 1926).
23. Michel, M. L.: Sur la Réproduction du Grénat mélanite et du Sphène. (Bull. Min. 15, 254, 1892).

24. Philipsborn, H. v.: Tabellen zur Berechnung von Mineral- und Gesteinsanalysen. (Akt. Verl. Ges. m. b. H., Leipzig 1933).
25. Philipsborn, H. v.: Zur graphischen Behandlung quaternärer Systeme. (N. J. f. M., Beil., Bd. 57, A. S. 973 ff).
26. Philipsborn, H. v.: Beziehungen zwischen Lichtbrechung, Dichte und chemischer Zusammensetzung in der Granatgruppe. (Abh. d. math. phys. Kl. d. sächs. Akad. d. Wiss., Nr. 3.).
27. Rosenbusch-Wülfing: Mikroskopische Gesteinsphysiographie. Bd. 2.
28. Treadwell, F. P.: Lehrbuch der analytischen Chemie. (Leipzig, verschiedene Ausgaben).
29. Uhlig, J.: Beitrag zur Kenntnis der Granaten in vulkanischen Gesteinen und Auswürflingen des Niederrheins. (Verh. d. nat. hist, Ver. d. preuß. Rhein. und Westf., 67. Jahrg., 1910).
30. Zedlitz, O.: Über titanreiche Kalkeisengranate. (Z. f. M. u. Geol. A. S. 225—239, 1933.
31. Zedlitz, O.: Über titanhaltige Kalkeisengranate II. (Z. f. M. u. Geol. A. S. 68—78. 1935.

LEBENSLAUF.

Am 7. Dezember 1913 wurde ich, Marie-Therese Mackowsky, als Tochter des damaligen Hauptmanns im Großen Generalstab Friedrich Mackowsky und seiner Ehefrau Annie geb. Russell in Koblenz geboren. Ich bin katholischer Konfession und arischer Abstammung. Ich besuchte in Koblenz und Wiesbaden die Vorschule und bestand am 24. Februar 1933 am Oberlyceum der Stadt Hannover die Reifeprüfung. Im Sommer 1933 begann ich das Studium der Naturwissenschaften in Freiburg i. Br. Anschließend ging ich als „Ostsemester" im Sommer 1934 nach Königsberg. Für den Winter unterbrach ich mein Studium, um freiwillig in Ostfriesland meinen Arbeitsdienst zu leisten. Danach setzte ich das Studium fort und zwar an der Universität Bonn.

Die vorliegende Arbeit begann ich im Frühjahr 1937 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. K. F. Chudoba im mineralogisch-petrografischen Institut der Universität Bonn.

Die mündliche Doktorprüfung bestand ich am 22. Juni 1938.